

PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL MECÁNICA

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA



ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA
INTERFACIAL EN MATERIALES
COMPUESTOS DE MATRIZ EPOXI
MODIFICADA Y FIBRAS DE VIDRIO

Autor: José María Arroyo Martínez

Tutor: Dania Olmos Díaz

Noviembre 2010

RESUMEN

Las resinas epoxi son ampliamente empleadas como matriz en materiales compuestos por sus buenas propiedades: elevada resistencia, módulo elástico, etc. pero su baja tenacidad ha limitado su uso. Existen diversas formas de aumentar la tenacidad de estas resinas sin modificar el resto de sus propiedades. Por ejemplo, una de las alternativas se basa en añadir un polímero termoplástico de modo que aumente la tenacidad la matriz termoestable sin afectar a otras propiedades de interés. Recientemente se ha estudiado el efecto que la naturaleza de la superficie de distintos tipos de fibras tienen en la morfología desarrollada en una resina epoxi modificada, encontrándose que la naturaleza de la superficie de fibra de vidrio influye en la distribución del agente modificador de la tenacidad.

En este trabajo, se ha estudiado el efecto de la masa molecular de un polímero termoplástico en la morfología en una matriz epoxi reforzada con fibras de vidrio. Como termoplástico se ha utilizado el polimetacrilato de metilo (PMMA) de pesos moleculares: 34000, 65000, 76000 y 360000 g/mol. Como matriz, se ha empleado un sistema de tipo diepoxi-diamina basado en diglicidil eter de bisfenol A (DGEBA), y 1,5-diamino-2-metilpentano (MDAP).

El análisis de la distribución de los dominios de polímero termoplástico formados después de la separación de fases se realizó estimando en diversas micrografías obtenidas por SEM. Para ello se calculó la densidad y densidad acumulada de estos dominios en sectores circulares en función de la distancia a la superficie de una fibra de vidrio. Con los datos obtenidos, se realizó una modelización mediante análisis de regresión no lineal a una función exponencial. La influencia del peso molecular del termoplástico PMMA en la densidad y la densidad acumulada se ha evaluado mediante análisis de varianza para los diferentes parámetros de las curvas modelizadas.

El límite asintótico de la modelización exponencial fue mayor para los sistemas PMMA65-F y PMMA76-F con respecto al sistema PMMA34-F ($P < 0,05$). En todos los sistemas este límite asintótico tiende al valor de la densidad de partículas de las matrices poliméricas sin fibras de vidrio de refuerzo. Los sistemas PMMA65-F y PMMA76-F, alcanzaron con mayor rapidez un valor estable respecto al sistema PMMA34-F pero estas diferencias no fueron significativas ($P > 0,1$). En cuanto a la densidad acumulada se aprecia que el aumento de este parámetro al aumentar la distancia a la fibra de vidrio se produce de una forma más lenta y por tanto el límite asintótico se alcanza a una distancia mayor.

SUMMARY

Epoxy resins are widely used as matrixes in polymer composite materials due to their good properties such as high strength, elastic modulus, etc... however their low toughness resistance has limited their use in certain applications. There are several ways to increase the toughness of thermosetting polymers without affecting other properties such as thermal resistance. One of the most common alternatives is the addition of a thermoplastic polymer. Recently, the effect that the nature of the surface of various glass fibers on the morphology developed in a modified epoxy resin has been studied showing that the nature of the glass fiber surface affects the distribution of the domains of thermoplastic polymer.

In this work the effect of the molecular weight of thermoplastic polymer in the final morphology of the ternary systems based on a modified epoxy matrix reinforced with glass fibers was studied. As thermoplastic polymer four polymethyl methacrylate (PMMA) of 34000, 65000, 76000 and 360000 g/mol were used. The thermoset matrix, used was a diepoxi-diamine system based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and 1,5-diamine -2-methylpentane (MDAP).

Analysis of the distribution of the domains of thermoplastic polymer was carried out in various SEM micrographs estimating the density and cumulative density of PMMA rich domains in circular sectors, as a function of the distance from the surface of a glass fiber. The data were modeled using nonlinear regression analysis to an exponential function. The influence of molecular weight of PMMA thermoplastic on the density and cumulative density particles was examined by analysis of variance for the different parameters of the modeled curves.

The asymptotic limits of exponential modeling was higher for systems PMMA76-F and PMMA65-F than for the system PMMA34-F ($P < 0,05$). In all systems this limit asymptotically approaches the value of the particle density of the polymer matrix without glass fiber reinforcement. Systems PMMA-76 and PMMA-65, reached more rapidly a stable value compared to PMMA34-F system but this difference was not significant ($P > 0,1$). As for the cumulative density, it shows that the increase of this parameter with increasing distance to the fiber glass is produced slower and therefore asymptotic limit is reached at greater distances.

INDICE

1. Introducción y objetivos	7
1.1. Introducción	7
1.2. Objetivos	9
2. FUNDAMENTOS	12
2.1. Materiales compuestos	12
2.1.1. Definición y clasificación	12
2.1.2. Refuerzos. Fibras de vidrio	15
2.1.3. Matrices. Las resinas epoxi	17
2.1.4. Interfase fibra-matriz	19
2.2. Sistemas epoxi modificados	21
2.2.1. Curado de resinas epoxi. Estudios cinéticos	21
2.2.2. Morfología en sistemas epoxi modificados	22
2.3. Espectroscopía Infrarroja. Generalidades y fundamentos	24
2.3.1. Seguimiento del curado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	28
2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	28
3. Parte experimental	37
3.1. Materiales	37
3.1.1. Fibras de vidrio	37
3.1.2. Matriz polimérica	37
3.2. Preparación de muestras y caracterización	38
3.2.1. Calcinación superficial de las fibras de vidrio	38
3.2.2. Preparación del material compuesto	39
3.3. Seguimiento del curado del material compuesto por FTIR	41
3.4. Estimación del porcentaje de refuerzo en los materiales compuestos	44
3.5. Técnicas y métodos experimentales	45
3.5.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	45
3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	46
4. Resultados y Discusión	49
4.1. Estudio de la evolución del curado en sistemas epoxi modificados	49
4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	51
4.3. Análisis de la distribución de dominios de polímero termoplástico	55
5. Resumen y conclusiones	83
5.1. Resumen	83
5.2. Conclusiones	83

ANEXO I. Análisis de varianza parámetros modelización densidad partículas 2 μm	86
ANEXO II. Análisis “broken line” densidad y densidad acumulada partículas 2 μm	89

Capítulo 1. Introducción y Objetivos

1. Introducción y objetivos.

1.1. Introducción.

Un material compuesto puede definirse como un sistema de materiales constituido por una mezcla o combinación de dos o más micro- o macroconstituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí. En general, las propiedades del material compuesto no corresponden con la suma de las propiedades de cada uno de sus constituyentes, sino que se obtiene una mejora al menos en una de las propiedades, siendo el resto de las propiedades distintas a las de sus constituyentes por separado. En la mayoría de materiales compuestos se pueden distinguir las siguientes partes [1]: superficie del refuerzo, interfase refuerzo-agente de acoplamiento, agente de acoplamiento, interfase agente de acoplamiento-matriz, y matriz.

La misión principal de la matriz en el material compuesto es dar cohesión geométrica al conjunto y transmitir los esfuerzos de unas fibras a otras del refuerzo. En los últimos años se ha generalizado el empleo de las matrices de naturaleza polimérica. Este tipo de matrices se caracteriza por su baja densidad, buena resistencia, alta resistencia a la corrosión y bajo coste, junto a la rapidez y sencillez de conformado. También hay que tener en cuenta su baja tenacidad y la influencia que tienen las condiciones medioambientales en los polímeros (humedad, temperatura y radiación). Dentro de las matrices poliméricas podemos encontrar dos tipos: termoestables y termoplásticas. En las termoestables las cadenas poliméricas reaccionan entre sí y, a la vez, con un agente entrecruzante, formándose macromoléculas orientadas en todas las direcciones y con numerosos enlaces covalentes entre ellas que hacen que la estructura adquiera una disposición permanente, por ello la reacción es irreversible y el polímero no puede reciclarse. Las ventajas de los polímeros termoestables en la elaboración de matrices son: alta estabilidad térmica, alta rigidez, alta estabilidad dimensional, resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga, bajo peso, y buenas propiedades como aislante eléctrico y térmico.

Las resinas epoxi son uno de los materiales más utilizados en la preparación de matrices para materiales compuestos, debido a: su facilidad de procesado, buena adhesión a distintos tipos de sustratos, baja contracción en el proceso de curado, mejora tras el curado de las propiedades mecánicas, resistencia térmica y química, bajo coste, y relativa alta resistencia en ambientes cálidos y húmedos. Por el contrario

entre sus limitaciones están: la necesidad de un largo proceso de curado [2], su baja tenacidad a la fractura y tendencia a absorber agua que han limitado su utilización en algunos sectores industriales. Así, en las últimas décadas diversas líneas de investigación han tenido como objetivo principal intentar conseguir un aumento de la tenacidad de fractura en este tipo de polímeros termoestables. En general, hasta el momento, se han empleado fundamentalmente dos estrategias para modificar la tenacidad en este tipo de sistemas. Una de ellas consiste en la adición de un elastómero a la mezcla inicial de reacción. Sin embargo, ésta presenta como principal limitación que en ocasiones, se ven disminuidas otras propiedades, como por ejemplo la resistencia mecánica. La segunda alternativa, consiste en la introducción de un polímero termoplástico, que es la que se ha elegido en este trabajo [3].

Se han empleado diferentes termoplásticos con este propósito, demostrándose que se puede conseguir aumentar la tenacidad de la matriz epoxídica sin que se vean perjudicadas otras propiedades como por ejemplo la resistencia mecánica. Entre los factores que influyen en la modificación de la tenacidad de la matriz termoestable se encuentran: (i) la morfología del material curado, esto es el tamaño y la forma de las partículas de termoplástico y el tipo de estructura multifásica (ii) la naturaleza, concentración y peso molecular del termoplástico. En el pasado, mayoría de las investigaciones en resinas epoxi modificadas se han centrado en la estructura multifásica de la matriz sin considerar los posibles efectos que las fibras del refuerzo pudieran tener en la morfología final, especialmente en las interfases matriz-fibra generadas. La presencia de fibras puede influir en la morfología de la interfase por interacción de la superficie de la fibra con los componentes de la matriz. Además, como las propiedades mecánicas del material están íntimamente relacionadas con la morfología, la transferencia del esfuerzo desde la matriz a la fibra de refuerzo no es obvia puesto que la morfología de la matriz puede haberse visto modificada por la presencia de la fibra. En la actualidad existen muy pocos trabajos que se han centrado en la evolución de la morfología de la matriz en presencia de diferentes tipos de fibras de refuerzo han mostrado en ocasiones resultados contradictorios [4-9].

Recientemente se ha estudiado el efecto de la naturaleza de la superficie de diferentes fibras de vidrio tienen en la morfología desarrollada en una resina epoxi modificada [10], encontrándose que la naturaleza de la superficie de fibra de vidrio influye enormemente en la distribución de las partículas del termoplástico en la interfase matriz/refuerzo.

1.2. Objetivos.

En base a lo expuesto los objetivos del presente proyecto son los siguientes:

a) Objetivo general.

Estudio del efecto de la masa molecular del polimetilmetacrilato de metilo (PMMA) empleado como agente modificador de la tenacidad de una matriz polimérica de tipo epoxi en la morfología final tanto de la propia matriz como de las interfaces generadas matriz/refuerzo en materiales compuestos basados en un sistema epoxi modificado con PMMA y reforzados con fibra de vidrio.

b) Objetivos específicos.

- Seguimiento de la evolución del curado de una matriz epoxi modificada con un termoplástico de distintas masas moleculares mediante espectroscopía infrarroja.
- Análisis de las morfologías generadas en una matriz epoxi modificada con un termoplástico de distintas masas moleculares mediante microscopía electrónica de barrido.
- Estudio de la distribución de los dominios ricos en PMMA termoplástico modificador de distintas masas moleculares en la interfase matriz/refuerzo de un material compuesto de matriz epoxi y refuerzo de fibra de vidrio.

Referencias:

- [1] Ishida H, Koenig JL. The reinforcement mechanism of fiber-glass reinforced plastics under wet conditions: A review. *Polymer Engineering & Science* 1978;18(2):128-145.
- [2] Boey FYC, Yap BH, Chia L. Microwave curing of epoxy-amine system- effect of curing agent on the rate enhancement. *Polymer testing* 1999; 18: 93-109.
- [3] Pascault JP, Sautereau H, Verdu J, Williams RJJ. *Thermosetting polymers*. Marcell Decker (2002).
- [4] Varley RJ, Hodgkin JH. Effect of reinforcing fibres on the morphology of a toughened epoxy/amine system. *Polymer* 1997;38(5):1005–1009.
- [5] Saalbrink A, Lorteijs A, Peijs T. The influence of processing parameters on interphase morphology in polymer composites based on phase-separating thermoplast/epoxy blends. *Composites Part A* 1998;29A(9–10):1243–50.
- [6] Turmel DJP, Partridge IK. Heterogeneous phase separation around fibres in epoxy/PEI blends and its effect on composite delamination resistance. *Composites Science and Technology* 1997;57(8):1001–1007.
- [7] Bonnaud L, Pascault JP, Sauterau H, Zhao JQ, Jia DM. Effect of reinforcing glass fibres on morphology and properties of thermoplastic modified epoxy-aromatic diamine matrix. *Polymer Composite* 2004;25(4):368–374.
- [8] Venderbosch RW, Peijs T, Meijer HEH, Lemstra PJ. Fibre reinforced composites with tailored interphases using PPE/ epoxy blends as a matrix system. *Composites Part A* 1996;27A(9):895–905.
- [9] Bulliard X, Michaud V, Ramrus DA, Berg JC, Manson JAE. Phase separation at the fibre-matrix interface in composites based on a termoplastic/polyester blend. *Composite Interface* 2005;12(3–4):167–86.
- [10] Olmos D, González-Benito J. Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxi-thermoplastic polymer composites. *European Polymer Journal* 2007;43:1487-1500.
- [11] Antequera P, Jiménez L, Miravete A. *Los materiales compuestos de fibra de vidrio*. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza (1991).

Capítulo 2. Fundamentos

2. FUNDAMENTOS.

2.1. Materiales compuestos.

2.1.1. Definición y clasificación.

Es difícil dar una definición ampliamente aceptada de lo que es un material compuesto. Microestructuralmente un material compuesto puede definirse como aquél que tiene dos o más constituyentes diferentes (estructuras moleculares o fases). Por ello, muchos de los materiales considerados tradicionalmente homogéneos son en realidad materiales compuestos. Por el contrario macroestructuralmente, definimos un material compuesto como un material constituido por la combinación de diferentes materiales, difiriendo en su composición o forma con el objetivo de obtener unas propiedades y características específicas.

Un rasgo característico de estos materiales es que, en general, las propiedades del material compuesto no corresponden con la suma de las propiedades de cada uno de sus constituyentes, sino que se obtiene una mejora al menos en una de las propiedades, siendo el resto de las propiedades distintas a las de sus constituyentes por separado.

En la mayoría de materiales compuestos se pueden distinguir las siguientes partes [1]:

- Superficie del refuerzo
- Interfase refuerzo-agente de acoplamiento
- Agente de acoplamiento
- Interfase agente de acoplamiento-matriz
- Matriz

Es importante distinguir los conceptos de interfase e intercara. En general el término intercara hace referencia a un límite claro entre dos constituyentes, mientras que el de interfase hace referencia a un gradiente de propiedades y de composición entre dos regiones. En este trabajo nos centraremos en el estudio de interfases en materiales compuestos, entendiendo por interfase la región comprendida entre el refuerzo silícico y la matriz polimérica.

Los materiales compuestos se pueden clasificar atendiendo al tipo de matriz, y al tipo y disposición del refuerzo.

Según el tipo de matriz:

- **Matriz Metálica:** Se caracteriza por dar una mayor capacidad resistente al material compuesto junto a una buena rigidez y tenacidad a fractura, una anisotropía poco pronunciada y un buen comportamiento a altas temperaturas, aunque hay que tener en cuenta la posible reactividad entre la matriz y el refuerzo. Dichas matrices están limitadas por su alta densidad y su dificultad de procesado y mecanizado. Las más utilizadas son aleaciones de aluminio, titanio, magnesio y cobre. La elección del refuerzo para estas matrices está condicionada por el valor de la temperatura de fusión de la matriz. Como principales refuerzos: SiC, Al₂O₃, boro y carbono.
- **Matriz cerámica:** Los materiales compuestos que poseen esta matriz tienen una gran resistencia a esfuerzos mecánicos y a altas temperaturas sin modificar su capacidad resistente, sin embargo, su tenacidad es muy baja, al igual que sus conductividades térmica y eléctrica. Estos materiales presentan altas resistencias a compresión, no así a tracción, por lo que se suelen adicionar fibras con alta resistencia a tracción. Aunque también es bastante usual que a bajos niveles de carga tensional, la elongación de la matriz sea insuficiente para transferir una significativa cantidad de carga al refuerzo, rompiéndose el material. Como solución a este problema es habitual utilizar refuerzos con un alto módulo de elasticidad. Las matrices más típicas son: alúmina, carburo de silicio y nitruro de silicio. Y como refuerzos materiales cerámicos y metálicos.
- **Matriz Polimérica:** Este tipo de matrices se caracteriza por su baja densidad, alta tenacidad, alta resistencia a la corrosión y bajo coste, junto a la rapidez y sencillez de conformado. También hay que tener en cuenta su baja resistencia mecánica y la influencia que tienen las condiciones medioambientales en los polímeros (humedad, temperatura y radiación).

Dentro de las matrices poliméricas podemos encontrar dos tipos: termoestables y termoplásticas. En las termoestables las cadenas poliméricas reaccionan entre sí y, a la vez, con un agente entrecruzador, formándose macromoléculas orientadas en todas las direcciones y con numerosos enlaces covalentes entre ellas. El retículo

tridimensional así formado, confiere al material curado unas propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia química muy elevadas, que los hacen aptos para múltiples aplicaciones. Como ejemplos de polímeros termoestables destacan el poliéster, resinas epoxi, resinas fenólicas, vinilester, etc.

Por otra parte en los polímeros termoplásticos las moléculas están unidas por fuerzas débiles (enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals), lo que les confiere la propiedad de reblandecerse y poder ser moldeadas por la acción del calor, endureciéndose al enfriar, siendo todo ello reversible. Como polímeros termoplásticos para la fabricación de matrices se emplean: polipropileno, poliamida, polietileno.

Según la disposición del refuerzo:

En general, se pueden considerar cinco grupos de materiales compuestos basándonos en la forma de sus componentes que son [2]:

- a) Los de copos planos.
- b) Los de partículas.
- c) Los de fibras.
- d) Los de componentes laminados.
- e) Los compuestos rellenos: la matriz forma un esqueleto que es relleno de un segundo material.

En la figura 2.1 se muestran los distintos grupos de materiales compuestos según la forma de sus componentes.

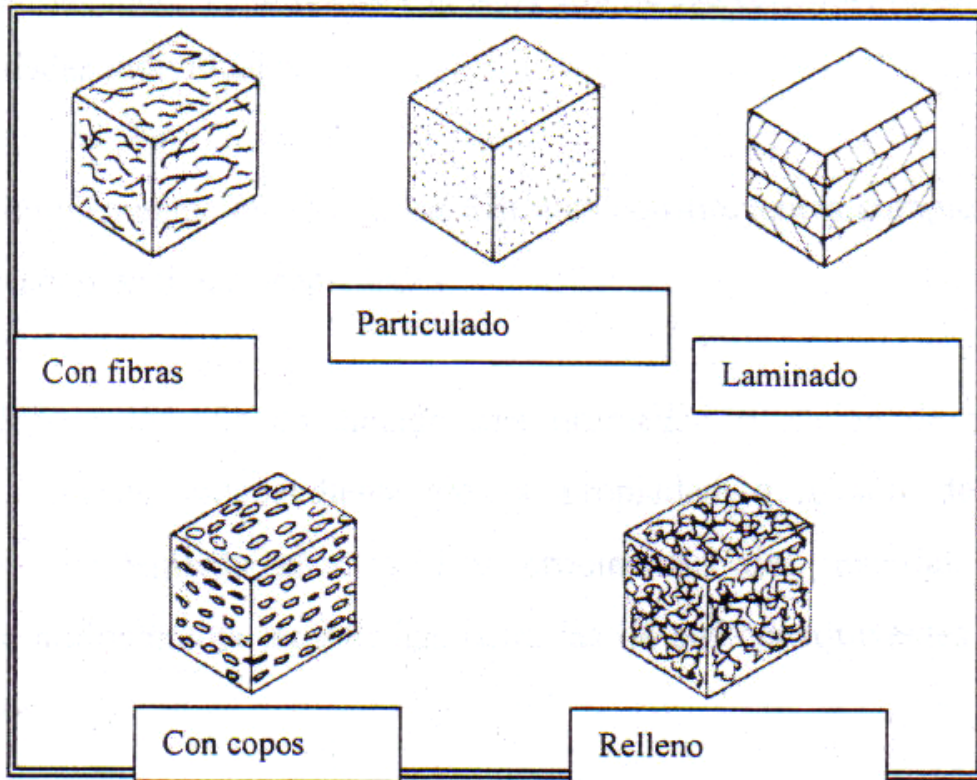


Figura 2.1. Clases de materiales compuestos.

El comportamiento de los materiales viene determinado por el tipo de constituyentes empleados, su distribución y las interacciones que puedan existir [3,4]. El más importante de esos tres factores es el primero y determina el orden de magnitud de las propiedades de que disponen los materiales. Las características geométricas de los constituyentes también tienen una gran influencia en las propiedades. La forma y el tamaño, su estructura, y su tasa de presencia son factores importantes que contribuyen a las prestaciones generales del material. Este aspecto es el que proporciona a los materiales compuestos una gran versatilidad. Finalmente, los efectos producidos por la combinación y/o interacción de los constituyentes, proporcionarán unas combinaciones de propiedades y/o valores diferentes de las propiedades que las de los constituyentes individuales [5,6].

2.1.2. Refuerzos. Fibras de vidrio.

Entre los refuerzos más empleados en materiales compuestos se encuentran las fibras de carbono, boro, vidrio, carburo de silicio, alúmina, mullita, aramida,... Las dimensiones pueden variar desde la fibra continua hasta la fibra corta de unos pocos micrómetros.

En este trabajo, nos vamos a centrar en los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio. Son el refuerzo más utilizado en la realización de materiales compuestos. Su componente principal es la sílice la cual se asocia a diversos óxidos (de alúmina y metales alcalinos y alcalinotérreos) obteniéndose el material por fusión de la mezcla de estos y su posterior paso por la hilera y sometiéndose a un proceso de estirado [7].

Existen diversos tipos cuya composición se adecua a las propiedades físicas, mecánicas y/o químicas requeridas por la aplicación a que serán destinadas. La base de todas ellas es la sílice (SiO_2) en porcentajes del 50 al 70% y además óxidos de Al, B, Ca, Mg, Na, K y Ti, entre otros, en diferentes porcentajes.

Las fibras de vidrio son isotrópicas, duras y flexibles y, en términos generales, presentan una elevada resistencia a tracción: el filamento de vidrio tiene una resistencia específica más alta que el acero, característica que la hace especialmente atractiva para la producción de materiales compuestos de alto desempeño. No arden ni contribuyen a la combustión debido a su naturaleza inorgánica y soportan ambientes de temperatura elevada, presentan buena resistencia química y no resultan afectadas por hongos o bacterias. Tampoco absorben humedad, poseen un coeficiente de expansión térmica lineal bajo y una conductividad térmica elevada. Eléctricamente son no conductoras y poseen una baja constante dieléctrica. Son más baratas que la mayor parte de las fibras de refuerzo y se manejan bien y no necesitan equipamiento ni tecnologías complicadas.

Dentro de la diversidad de fibras de vidrio podemos citar:

- **Vidrio E (calcio-aluminoborosilicato):** es el más utilizado en materiales compuestos, de uso general, y representa el 90% de los refuerzos. Presenta un balance de propiedades adecuado, con alta resistencia mecánica, elevada resistividad eléctrica y coste moderado.
- **Vidrio S:** vidrio especial para aplicaciones que requieren mayor resistencia mecánica y rigidez, con módulos de elasticidad y resistencia a tracción superiores a otros tipos de vidrio, buena respuesta a fatiga, humedad y temperatura. Muy utilizadas en aplicaciones aeronáuticas y de defensa.
- **Vidrio D:** altas propiedades dieléctricas y bajas pérdidas, muy apto para materiales de telecomunicación.

- **Vidrio A:** alto contenido en alcalí. A pesar de su gran resistencia química, el módulo elástico y su resistencia están por debajo del vidrio E.
- **Vidrio C:** por su estabilidad química se emplea en ambientes corrosivos, sus propiedades se encuentran entre el vidrio A y E.
- **Vidrio AR:** desarrollado especialmente para reforzar cemento por su resistencia en la hidratación. Alto contenido en óxido de zirconio. Aplicaciones: sustitución de amianto en tejados y coberturas, paneles de revestimiento y componentes de construcción.

2.1.3. Matrices. Las resinas epoxi.

La misión principal de la matriz en el material compuesto es dar cohesión geométrica al conjunto y transmitir los esfuerzos de unas fibras a otras del refuerzo.

Los polímeros termoestables son aquellos que adquieren una forma permanente y son curados mediante una reacción química, no pueden ser fundidos ni remodelados, sino que se degradan o descomponen al ser calentados a temperaturas altas. Por ello los polímeros termoestables no pueden reciclarse. La mayoría de los polímeros termoestables están constituidos por una red covalente de átomos de carbono enlazados entre sí para formar un sólido rígido.

En general, estos sistemas son líquidos viscosos que combinados con un catalizador controlado, dan lugar en un proceso de polimerización a un sólido duro y frágil. Presenta cadenas cruzadas formando una red espacial completa, adquiriendo una estructura fija permanente durante el proceso de curado. El curado puede realizarse a temperatura ambiente, pero normalmente el calentamiento durante tiempos preestablecidos, permite alcanzar uniones cruzadas óptimas y mejorar sus propiedades. Un inconveniente que tienen es la contracción térmica que ocurre durante el postcurado, que puede provocar tensiones internas en el material.

En general, las ventajas de los polímeros termoestables en las aplicaciones en ingeniería son:

- a) Alta estabilidad térmica.
- b) Alta rigidez.
- c) Alta estabilidad dimensional.

- d) Resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga.
- e) Bajo peso
- f) Buenas propiedades como aislante eléctrico y térmico.

Las resinas epoxi son uno de los materiales más utilizados en la preparación de materiales compuestos, debido a:

- a) Su facilidad de procesado (a baja presión y temperatura).
- b) Buena adhesión a distintos tipos de sustratos.
- c) Baja contracción en el proceso de curado.
- d) Mejora tras el curado de las propiedades mecánicas, resistencia térmica y química.
- e) Su bajo coste.
- f) Relativa alta resistencia en ambientes cálidos y húmedos.

Por el contrario una de sus limitaciones es la necesidad de realizar un proceso de curado cuya duración viene dado principalmente por la temperatura a la cual se realiza. La duración del curado disminuye al aumentar la temperatura ya que aumenta la velocidad de las reacciones químicas implicadas pero tiene un límite por encima del cual lo que se produce es una degradación térmica del material. Este proceso de curado constituye el cuello de botella en el proceso de producción en la industria electrónica [8].

Las resinas epoxi más empleadas son las derivadas de la molécula de diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA (Figura 2.2).

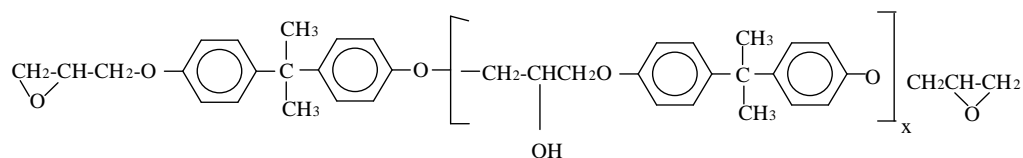


Figura 2.2. Fórmula general del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

En el mercado existe una gran variedad de resinas con diferentes pesos moleculares, dependiendo de su grado de polimerización. El DGEBA reacciona con un

agente de curado como puede ser una diamina, generando estructuras de red diferentes, en función del mismo. Por tanto propiedades como la estabilidad térmica, la temperatura de transición vítrea y la resistencia química, van a estar condicionadas por dicho agente. En la figura 2.3 se ilustra la reacción de curado entre una resina epoxi genérica y una diamina, para dar una red polimérica tridimensional amorfa. Esta reacción de poliadición del grupo epoxi recibe el nombre de curado [8,9], y puede ser con grupos funcionales de su propia molécula (homopolimerización) o con agentes reactivos externos para dar lugar a una red entrecruzada, en ambos casos con o sin ayuda de un catalizador.

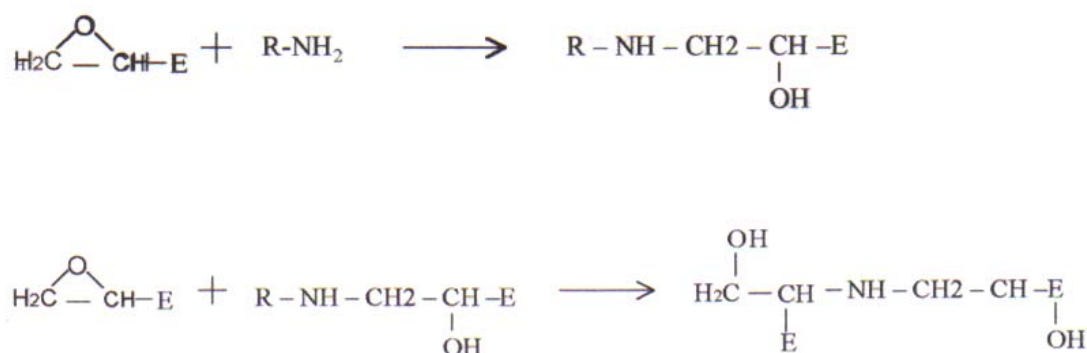


Figura 2.3 Esquema general de la reacción de reticulación un polímero termoestable de tipo epoxi

Las propiedades útiles de las resinas epoxi aparecen únicamente tras el curado. El proceso de curado transforma la resina epoxi de un material de bajo peso molecular a un polímero con un alto grado de entrecruzamiento y elevado peso molecular. Son las cadenas largas y entrecruzadas las que confieren las características de solidez y dureza al compuesto que inicialmente tenía consistencia líquida o de gel.

2.1.4. Interfase fibra-matriz.

La estructura y propiedades de la interfase refuerzo-matriz juegan un papel principal en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos poliméricos reforzados con partículas. En particular, las grandes diferencias entre las propiedades elásticas de la matriz y el refuerzo deben estar comunicadas a través de la interfase o, en otras palabras, que los esfuerzos que actúan sobre la matriz se transmiten al refuerzo a través de dicha interfase. En el primer caso de la figura 2.4a se representa un material compuesto formado por hojas alternas de material con

diferentes propiedades elásticas y con ausencia de una unión química, física o mecánica entre las capas. Bajo estas condiciones, este compuesto no tiene resistencia a tracción en la dirección AA' normal a los planos de las caras. La resistencia y el módulo elástico en la dirección BB' , paralela a las caras, dependerá del modo en que esté sujeta la muestra.

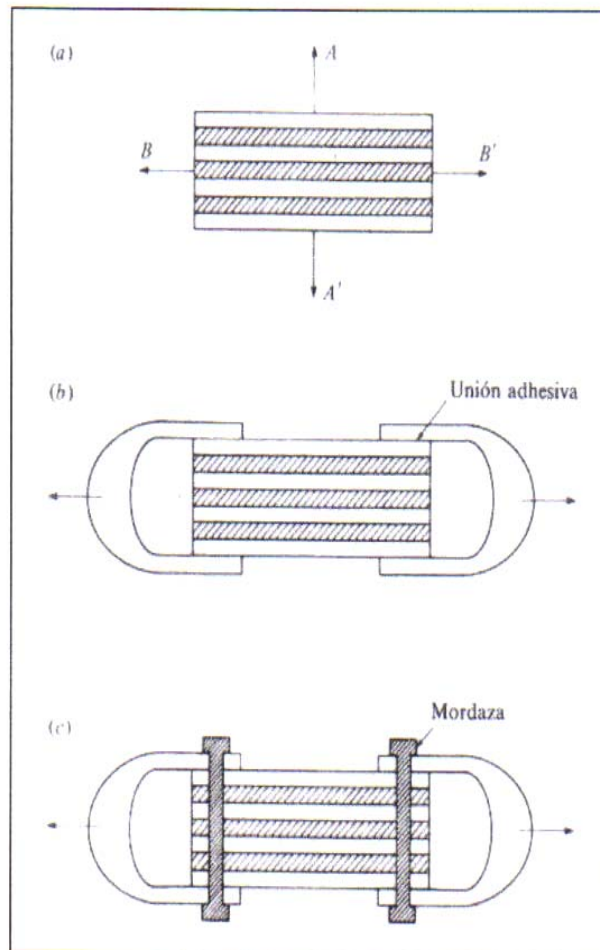


Figura 2.4. Diagrama esquemático de material compuesto de capas.

Si no existe unión y se hace una sujeción adhesiva sencilla con las caras exteriores (figura 2.4b) la resistencia estará limitada a la resistencia de las capas exteriores, puesto que la carga aplicada es soportada íntegramente por dichas capas. Pero, por otro lado, si se amordazan todas las capas (figura 2.4c), todas ellas soportan las cargas, y el material compuesto será más fuerte y rígido. De este ejemplo se deduce que si se quiere aprovechar la gran resistencia y rigidez de los refuerzos, estos deberán estar fuertemente unidos a la matriz.

El conocimiento de las propiedades reales de la interfase es fundamental para la correcta comprensión de las propiedades del material compuesto. Así por ejemplo, la interfase es un factor dominante en propiedades tales como la tenacidad a fractura de los materiales compuestos y en su respuesta a los ambientes húmedos y corrosivos. Los materiales compuestos con interfases débiles tienen una resistencia y rigidez relativamente bajas, pero una alta deformación hasta la rotura, mientras que los materiales con una interfase fuerte presentan una resistencia y rigidez altas, pero con un alto grado de fragilidad. El efecto está relacionado con la fragilidad de desunión y desprendimiento del refuerzo de la matriz durante la propagación de la rotura.

Esta unión entre la matriz y el refuerzo depende de la ordenación atómica, propiedades químicas del refuerzo, conformación molecular de la matriz y constitución química de la misma. De esto podemos deducir que la interfase es específica para cada sistema matriz refuerzo.

2.2. Sistemas epoxi modificados.

2.2.1. Curado de resinas epoxi. Estudios cinéticos.

Aunque el curado de una resina epoxi consiste en una reacción de poliadición, el estudio del curado completo conlleva a considerar otros aspectos, ya que durante el curado, una mezcla líquida resina-endurecedor se convierte en un sólido. Hay que destacar dos transformaciones importantes que sufre la mezcla: la gelificación y la vitrificación. Ambas dependen del avance de reacción o conversión α cuya definición más usual viene dado por la ecuación 2.1:

$$\alpha = \frac{E_0 - E_t}{E_0} \quad (2.1)$$

donde E_0 Y E_t son las concentraciones de los grupos epoxi presentes a tiempos de curado cero y t respectivamente. La cantidad de estos grupos en cada instante de la reacción se puede determinar por espectroscopia infrarroja.

La gelificación se corresponde con el paso de moléculas discretas, lineales o ramificadas, a un polímero entrecruzado de peso molecular infinito en lo que se denomina punto gel. Teniendo en cuenta el tratamiento sobre la gelificación de Flory [10] y Stockmayer [11] se llega a la conclusión de que la conversión crítica de gelificación es independiente de la temperatura y sólo depende de la naturaleza del sistema epoxi-amina. La conversión en el punto gel para un determinado sistema varía con la funcionalidad de los constituyentes y su estequiometría, según la ecuación 2.2.

$$\alpha_{gel} = \left[\frac{1}{(f_e - 1) \cdot (f_a - 1) \cdot r} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

donde f_e y f_a son las funcionalidades de los componentes epoxi y amina respectivamente, y r es la relación estequiométrica entre hidrógenos activos de los grupos amino y los grupos epoxi presentes inicialmente. Así, para el caso concreto de un sistema diepoxi-diamina primaria en mezcla estequiométrica, esta conversión es de 0,6. A medida que disminuye la diferencia entre la temperatura de curado y la de transición vítrea las reacciones empiezan a estar controladas por difusión, pues la movilidad molecular disminuye bruscamente. La vitrificación es una transformación fluido gomoso-“sólido” que se produce cuando la temperatura de transición vítrea de la mezcla reaccionante se iguala a la temperatura de curado. Después de la vitrificación es difícil que se den otras reacciones químicas, pues se requerirá una temperatura de curado superior. Por este motivo, para alcanzar grados de conversión altos, se suele realizar un tratamiento denominado post-curado a unos 20 ó 30 °C por encima de la temperatura de transición vítrea a conversión infinita.

2.2.2. Morfología en sistemas epoxi modificados.

En las últimas décadas diversas líneas de investigación han tenido como objetivo conseguir un aumento de la tenacidad de las resinas termoestables sin afectar sus otras propiedades. Este incremento de la tenacidad se puede conseguir principalmente de dos formas diferentes. La primera, es mediante la adición de un componente elastomérico, pero en este caso se ven afectadas negativamente la resistencia térmica del polímero termoestable así como algunas propiedades mecánicas como el módulo de Young. Por estas razones en muchos casos se ha propuesto la alternativa de la adición de un polímero termoplástico [12]. Hasta el momento, se han empleado diferentes polímeros termoplásticos con este propósito, demostrándose que se puede aumentar la tenacidad a la fractura de la matriz termoestable sin perjudicar la temperatura de transición vítrea (T_g) u otras propiedades deseables. El polímero termoplástico suele ser soluble en los monómeros de partida empleados antes de que tenga lugar el ciclo de curado, pero a un determinado grado de conversión dependiendo de la composición y temperatura de reacción puede tener lugar una separación de fases. Esta separación de fases inducida puede originar diferentes morfologías desde partículas de termoplástico inmersas en la matriz epoxi a inversión de fases dependiendo fundamentalmente de la composición inicial de la mezcla (epoxi/termoplástico) y la temperatura de curado. Entre los factores que influyen en el aumento de la tenacidad de la matriz termoestable están: (i) la

morfología del material curado, esto es el tamaño y la forma de las partículas de termoplástico y el tipo de estructura multifásica (ii) la naturaleza, concentración y peso molecular del termoplástico endurecedor.

En este sentido un concepto importante que ayuda a predecir el tipo de morfologías generadas en estos sistemas es la denominada “**fracción de volumen crítica**” de termoplástico, $\phi_{TP,crit}$ (mínima cantidad de polímero termoplástico que añadido al sistema epoxi no reactivo produce la separación de fases) [13, 14]. Para la mezcla inicial, epoxi-termoplástico-diamina, la fracción de volumen crítica puede estimarse a partir de la siguiente ecuación (2.3) [13,14]:

$$\frac{1}{\phi_{TP,crit}} = 1 + \left(\frac{V_{TP}}{V_{TS}} \right)^{1/2} \cdot \frac{\chi_{w(TP)}}{[\chi_{z(TP)}]^{1/2}} \quad (2.3)$$

donde $\phi_{TP,crit}$ es la fracción de volumen crítica de polímero termoplástico en la composición crítica, V_{TP} , es el volumen molar de la unidad repetitiva del polímero termoplástico, V_{TS} es el volumen molar de los precursores de polímero termoestable considerados como un pseudo monómero y $\chi_{w(TP)}$ y $\chi_{z(TP)}$ son los grados de polimerización promedios en peso y promedio en z. Para estimar el valor de, $\phi_{TP,crit}$ se ha considerado una distribución de Schulz-Flory, en la que la relación entre los distintos grados de polimerización promedio viene dado por: $\chi_{n(TP)}=1/(1-h)$; $\chi_{w(TP)}=(1+h)/(1-h)$; y $\chi_{z(TP)}=(1+4h+h^2)/[(1-h)(1+h)]$ (h es la conversión conseguida en la síntesis de polímero TP).

Así, un aumento en la fracción de polímero termoplástico o en su masa molecular implica una disminución de la fracción de volumen crítica. En general, las morfologías obtenidas para fracciones de polímero TP superiores a la fracción de volumen crítica se caracterizan por una inversión de fases. Este tipo de morfologías presentan sin embargo algunas limitaciones como son una peor resistencia frente a los disolventes o a la fatiga térmica. Por ello, es muy importante estudiar el efecto de la masa molecular en la estructura y las propiedades de los materiales compuestos.

Tradicionalmente la mayoría de las investigaciones en resinas epoxi modificadas se han centrado en la estructura multifásica de la matriz sin considerar los posibles efectos que las fibras del refuerzo pudieran tener en la morfología final, especialmente en las interfases fibra-matriz generadas. La presencia de fibras puede influir en la morfología de la interfase de diferentes maneras. Así por ejemplo, dependiendo de la naturaleza de su superficie, ésta puede interaccionar con alguno de

los componentes de la matriz. Además, como las propiedades mecánicas del material están íntimamente relacionadas con la morfología, la transferencia del esfuerzo desde la matriz a la fibra de refuerzo no es obvia puesto que la morfología de la matriz puede haberse visto modificada por la presencia de la fibra. En la actualidad existen muy pocos trabajos que se hayan centrado en estudiar la evolución de la morfología de la matriz en presencia de diferentes tipos de fibras de refuerzo encontrándose en algunos casos resultados contradictorios [15-20].

Recientemente se ha estudiado el efecto de la naturaleza de la superficie de diferentes fibras de vidrio tienen en la morfología desarrollada en una resina epoxi modificada [21]. Se ha visto que la naturaleza de la superficie de fibra de vidrio influye en la distribución de las partículas del polímero termoplástico en la interfase matriz/refuerzo. Así el objetivo de este trabajo es ver el efecto de la masa molecular del polímero termoplástico empleado como agente modificador de la tenacidad en la morfología de las interfases generadas en materiales compuestos de matriz epoxídica y reforzados con fibras de vidrio.

2.3. Espectroscopía infrarroja. Generalidades y fundamentos.

La espectroscopía infrarroja (IR) es un tipo de espectroscopía vibracional mediante la cual se analizan vibraciones moleculares. Para poder entender los fundamentos de esta espectroscopía es necesario conocer los fundamentos del movimiento armónico simple para lo cual plantearemos el siguiente ejemplo: Sean dos esferas, o masas, conectadas por medio de un resorte:



Figura 2.5. Oscilador armónico simple

Esto es lo que se conoce como un oscilador armónico simple (Figura 2.5). Una vez en movimiento (por ejemplo al aplicar una fuerza) las esferas comenzarán a oscilar, a vibrar a lo largo del resorte, a una cierta frecuencia que depende de la masa de las esferas y de la rigidez del resorte. Una esfera de masa pequeña se moverá más fácilmente que otra de masa mayor. Es decir las masas pequeñas oscilarán a mayores frecuencias que las masas grandes. Un resorte sumamente rígido es difícilmente deformable y rápidamente retornará a su forma original una vez se deja de aplicar la fuerza deformante. De forma análoga un resorte débil se deforma fácilmente y tarda

mucho tiempo en volver a su posición inicial. De aquí deducimos que un resorte más rígido oscilará a mayor frecuencia que uno débil. El enlace químico entre dos átomos puede ser considerado como un oscilador armónico simple. Una especie química vibra constantemente, de modo que sus enlaces se alargan, contraen y flexionan unos respecto a otros. La absorción de luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de dichas especies químicas. Dicha radiación corresponde a la que se encuentra más allá (frecuencia menor, longitud de onda mayor, energía menor) del extremo rojo del espectro visible. Cuando un objeto vibra a una cierta frecuencia y encuentra una vibración de exactamente la misma frecuencia, el oscilador absorberá esa energía. Cada átomo tiene una masa diferente, y los enlaces simples, dobles y triples poseen a su vez distinta rigidez, por lo que cada combinación de átomos y enlaces posee su propia frecuencia armónica característica.

A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, todos los pequeños osciladores armónicos simples que constituyen una molécula se encuentran en vibración. La luz infrarroja está en el mismo rango de frecuencia que la molécula en vibración, de modo que si se irradia una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula. Cuando la luz es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y una computadora la analizará y determinará las frecuencias que fueron absorbidas. Un espectro infrarrojo corresponde a la representación de un número de fotones absorbidos en función de la energía de la radiación. Este número de fotones suele representarse por la transmitancia T , que queda definida como el cociente entre la intensidad de la luz que sale de la muestra (I_T , transmitida) y la que llega a la misma (incidente, I_0):

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (2.4)$$

Un segundo modo de expresar el número de fotones absorbidos es mediante la absorbancia A :

$$A = -\log T \quad (2.5)$$

La energía de la radiación suele representarse por la longitud de onda λ o por el número de onda ν en cm^{-1} . En la interacción de la radiación infrarroja con la materia, parte de la radiación incidente es absorbida a frecuencias específicas, de modo que el espectro que se obtiene es característico de los grupos funcionales presentes en la molécula y de su estructura global, lo cual indica que la espectroscopia infrarroja puede emplearse para establecer la identidad de las sustancias.

El espectro infrarrojo indica qué grupos se encuentran en una molécula. Un grupo determinado de átomos da origen a bandas de absorción características, es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro. Una serie de premisas fundamentales sirven para establecer la utilidad de la espectroscopia infrarroja en la determinación de datos estructurales, y son las siguientes:

- a) Las sustancias presentan absorciones a frecuencias características de los grupos de átomos que contiene.
- b) El espectro de absorción es característico de cada sustancia.
- c) El espectro de una mezcla de sustancias es generalmente aditivo.
- d) La intensidad de la banda de absorción es proporcional a la concentración de la sustancia (Ley de Lambert-Beer) [22].

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.6)$$

donde A es la absorbancia, ε el coeficiente de extinción molar a la longitud de onda λ , y, l la longitud del paso óptico en centímetros.

La interpretación de un espectro infrarrojo no es en absoluto sencilla y requiere de mucha experiencia. Ciertas bandas pueden estar enmascaradas al solaparse con otras. Pueden aparecer sobretonos (armónicos) al número de ondas siendo exactamente el doble de los de la banda fundamental. La banda de absorción de un grupo específico puede desplazarse a causa de varias características estructurales: conjugación atracción de electrones por un sustituyente vecino, tensión angular o de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, por lo que puede ser confundida con una banda de un grupo totalmente diferente. En cambio, si se reconocen adecuadamente, dichos desplazamientos revelan las características estructurales que los originan.

Antes, sólo era posible obtener buena información irradiando la molécula con una sola frecuencia de luz IR cada vez. Esto suponía un gran gasto de tiempo, pues existe una gran cantidad de frecuencias y debían realizarse muchos barridos para obtener un buen espectro. En la actualidad, gracias al algoritmo de la transformada de Fourier, puede irradiarse una molécula con todas las frecuencias de luz IR a la vez

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-i(2\pi)\nu t} \cdot dt \quad \text{siendo} \quad f(t) = \int 2\pi \cdot F(\nu) \cdot e^{i(2\pi)\nu t} \cdot d\nu \quad (2.7)$$

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se ha convertido en los últimos años en una técnica imprescindible en el análisis de materiales. Los instrumentos de transformada de Fourier no contienen elementos de dispersión (scattering), y todas las longitudes de onda son detectadas y medidas simultáneamente. A la hora de obtener la energía radiante como una función de la longitud de onda, es necesario modular la señal de la fuente de modo que se pueda decodificar empleando una transformación de Fourier, que no es más que una operación matemática. La utilización de infrarrojos de transformada de Fourier presenta múltiples ventajas, entre las que destacan las siguientes:

- a) Rendimiento o ventaja de Jaquinot: se obtiene debido a que estos instrumentos para atenuar la radiación no tienen rendijas y tienen muy pocos elementos ópticos. Por ello, la potencia de radiación que alcanza el detector es mucho mayor que en los instrumentos dispersivos, por lo que la relación señal/ruido es muy superior.
- b) Elevada exactitud en longitud de onda y en precisión: gracias a ello es posible el promedio de señales, lo cual conduce a unos cocientes señal/ruido mejorados.
- c) Múltiplex o ventaja Fellgett: se consigue porque todos los elementos de la fuente llegan al detector a la vez. Esta característica permite obtener un espectro completo en breve periodo de tiempo.

Un espectro obtenido experimentalmente está compuesto de m medidas individuales de transmitancia (cociente entre la potencia transmitida por el material y la potencia del haz incidente) con sus frecuencias o longitudes de onda espaciadas por igual, llamadas elementos de resolución. La calidad del espectro, la cantidad de detalles espectrales, aumenta cuando el número de elementos de resolución aumenta o cuando los intervalos de frecuencia entre medidas disminuyen. Por ello, para

aumentar la calidad espectral, m ha de ser grande. Se ve claramente que conforme aumenta el número de elementos de resolución, aumenta el tiempo necesario para obtener un espectro con un instrumento de barrido.

Debido al campo de resolución de esta técnica, la espectroscopia por transformada de Fourier ha sido empleada intensivamente en estudios precedentes entre otros fines para identificar y cuantificar la presencia de polisiloxano anclado a la superficie de la sílice.

2.3.1. Seguimiento del curado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Algunas de las técnicas más empleadas para el seguimiento de reacciones de curado han sido la espectroscopía infrarroja tanto en el infrarrojo medio [23,24] como en el cercano [24,25], y la calorimetría diferencial de barrido o DSC [26,27]. En el caso concreto de este trabajo, se empleó la espectroscopia (FTIR). Se basa en el seguimiento de las bandas de absorción de los reactivos en función del tiempo de curado, generalmente bandas asociadas a los modos de vibración de los grupos epoxi [28,29], aplicando ecuaciones del tipo (2.8):

$$\alpha_{epoxi} = 1 - \left(\frac{A_{e,t}/A_{r,t}}{A_{e,0}/A_{r,0}} \right) \quad (2.8)$$

donde $A_{e,0}$, $A_{e,t}$, son las áreas de las bandas epoxi en el instante inicial y a un tiempo t de reacción, y $A_{r,0}$ y $A_{r,t}$, son las correspondientes áreas de la banda que se toma como banda de referencia.

2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

El fundamento de la microscopía electrónica de barrido se basa en hacer incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas (Figura 2.6).

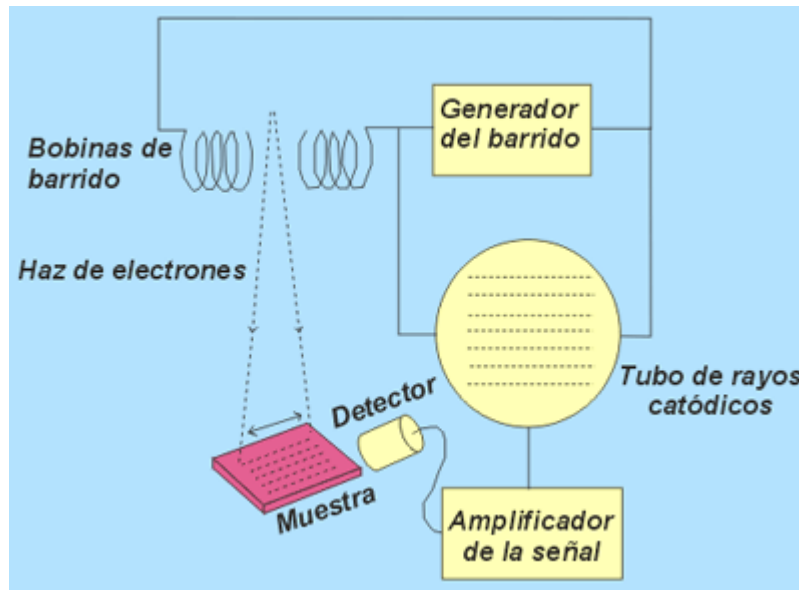


Figura 2.6. Componentes de un microscopio electrónico de barrido.

La interacción entre el haz de electrones y la muestra (Figura 2) genera señales asociadas a diferentes propiedades del material como: composición de la superficie, morfología, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local y otras propiedades que permiten caracterizar los materiales. La interacción electrón-muestra se divide en dos clases:

A. Dispersión elástica

La dispersión elástica afecta a la trayectoria del haz de electrones incidente en la muestra sin alterar la energía cinética del electrón. La dispersión elástica es responsable del fenómeno de retrodispersión de electrones en el microscopio electrónico de barrido.

B. Dispersión inelástica

Existen diferentes tipos de dispersión inelástica que producen una transferencia de energía del haz de electrones a los átomos de la muestra. La dispersión inelástica provoca la generación de electrones secundarios de diferentes tipos como: electrones Auger, rayos X característicos, bremsstrahlung (continuos), pares electrón-hueco en semiconductores y en aislantes, radiación electromagnética en la región visible, ultravioleta y en el infrarrojo (catodoluminiscencia) del espectro, vibraciones puntuales (fonones), y oscilaciones de electrones en metales (plasmones).

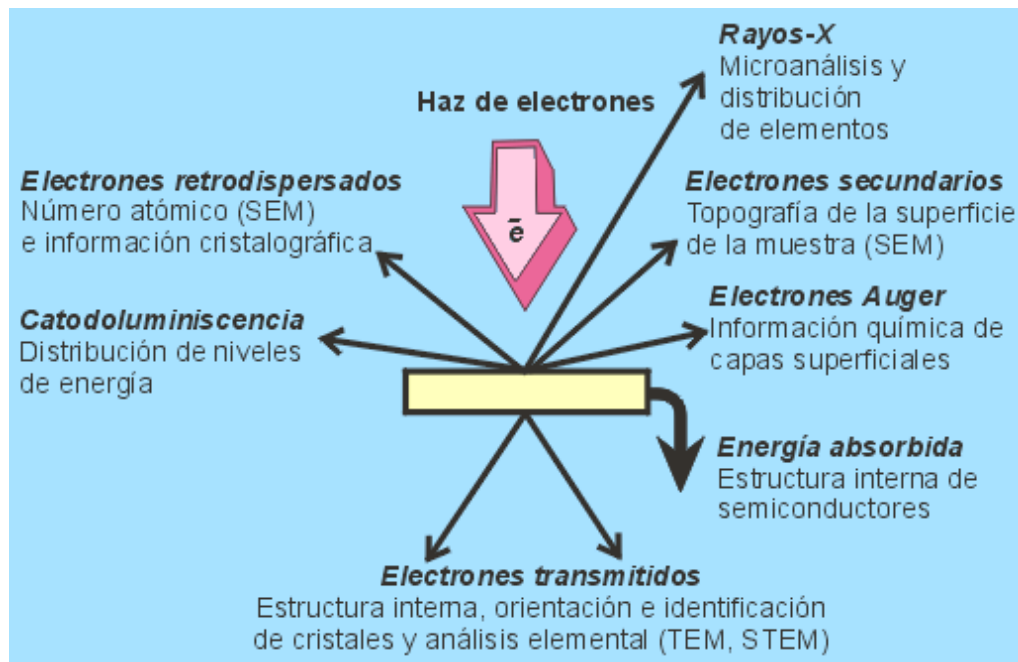


Figura 2.7. Electrones resultantes de la interacción del haz electrónico y la muestra.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interaccionado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra (Figura 2.8).

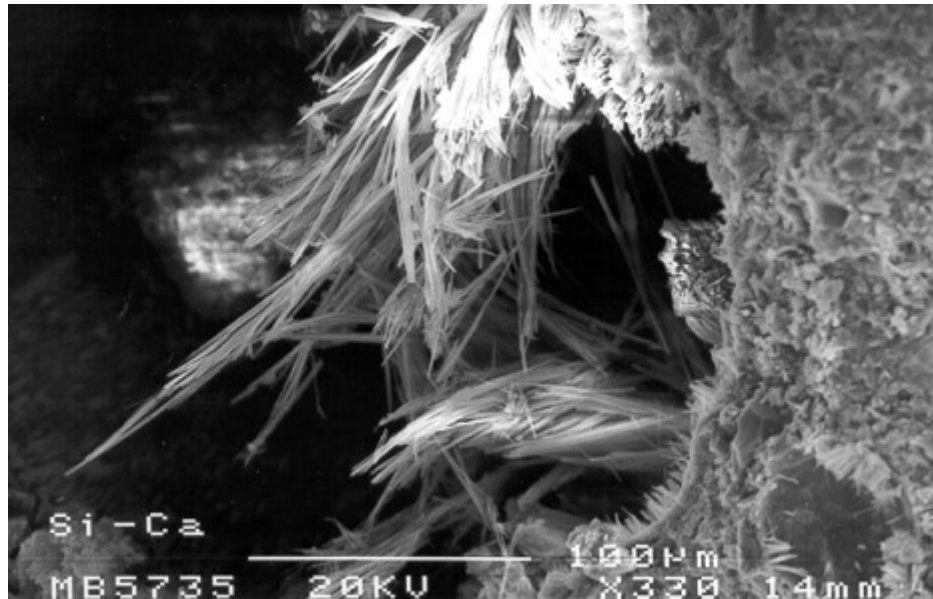


Figura 2.8. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido.

En microscopía electrónica se trabaja habitualmente en condiciones de alto vacío. Esto se debe a que como se opera con electrones que viajan con una trayectoria prefijada desde la fuente hasta su destino es imprescindible que esta trayectoria no sea desviada por la presencia de átomos o moléculas que no sean las de la muestra a analizar. Por ello la columna debe estar lo más libre posible de moléculas de gas, esto se consigue con potentes bombas de vacío. Las presiones a las que se trabaja oscilan entre los 10^{-7} y 10^{-10} bares, es decir, se reduce la presión por debajo de una millonésima parte de la presión atmosférica.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200.000 con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones. Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones

retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste (Figura 2.9).

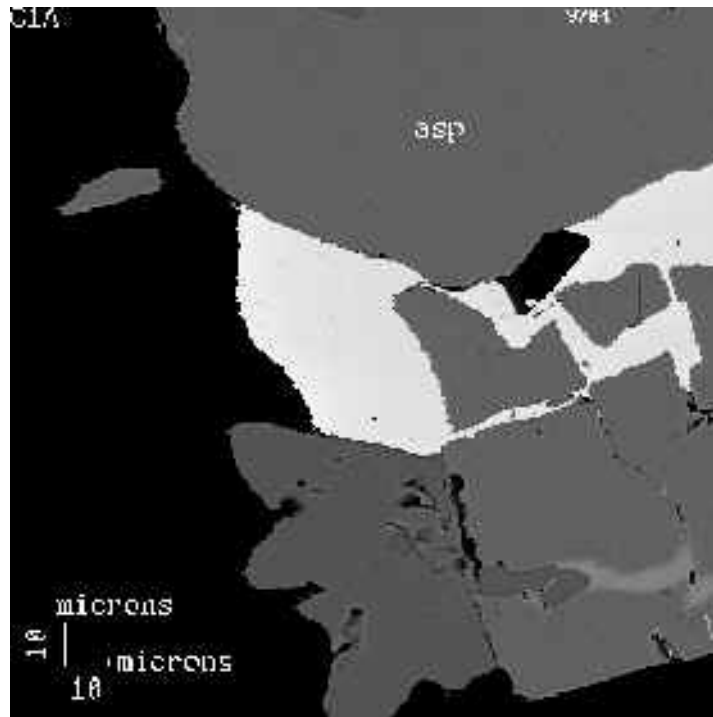


Figura 2.9. Imagen obtenida empleando el modo de operación de electrones retrodispersados

Referencias:

- [1] Ishida H, Koenig JL. The reinforcement mechanism of fiber-glass reinforced plastics under wet conditions: A review. *Polymer Engineering & Science* 1978;18(2):128-145.
- [2].Schwartz M. *Composite materials handbook* Ed McGraw-Hill (1992).
- [3] Ishida H. A review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive joints. *Polymer Composites* 1984;5:101-123.
- [4] Hull D, Clyne TW. *An introduction to composite materials*, Cambridge university press, second edition, New York (1996).
- [5] Hamada H, Ikuta N, Nishida N, Maekawua Z. Effect of Interfacial silane network structure on interfacial strength in glass fibre composites. *Composites* 1994;25(7):512-515.
- [6] Plueddmann EP. *Silane Coupling Agents*, second edition, Plenum Press, New Cork, (1991).
- [7] Antequera P, Jiménez L, Miravete A, *Los materiales compuestos de fibra de vidrio*. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza (1991).
- [8] Boey FYC, Yap BH, Chia L. Microwave curing of epoxy-amine system- effect of curing agent on the rate enhancement. *Polymer testing* 1999; 18: 93-109.
- [9] Ellis B. *Chemistry and Technology of Epoxi Resins*; Glasgow, Blackie, (1993).
- [10] Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, Ithaca, (1953).
- [11] Stockmayer WH. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Chain Polymers. *Journal of Chemical Physics* 1943;11(2):45.
- [12] Pascault JP, Sautereau H, Verdu J, Williams RJJ. *Thermosetting polymers*. Marcell Decker (2002).
- [13] Williams RJJ,, Rozenberg BA, Pascault JP. Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers. *Advances in Polymer Science* 1997; 128: 95-156.

- [14] Galante MJ, Oyanguren PA,, Andromaque K, Frontini PM, Williams RJJ. Blends of epoxy/anhydride thermosets with a high-molar-mass polymethyl methacrylate. *Polymer International* 1999; 48: 642-648.
- [15] Varley RJ, Hodgkin JH. Effect of reinforcing fibres on the morphology of a toughened epoxy/amine system. *Polymer* 1997;38(5):1005–1009.
- [16] Saalbrink A, Lorteije A, Peijs T. The influence of processing parameters on interphase morphology in polymer composites based on phase-separating thermoplast/epoxy blends. *Composites Part A* 1998; 29A(9–10):1243–50.
- [17] Turmel DJP, Partridge IK. Heterogeneous phase separation around fibres in epoxy/PEI blends and its effect on composite delamination resistance. *Composites Science and Technology* 1997;57(8):1001–1007.
- [18] Bonnaud L, Pascault JP, Sauterau H, Zhao JQ, Jia DM. Effect of reinforcing glass fibres on morphology and properties of thermoplastic modified epoxy-aromatic diamine matrix. *Polymer Composite* 2004;25(4):368–374.
- [19] Venderbosch RW, Peijs T, Meijer HEH, Lemstra PJ. Fibre reinforced composites with tailored interphases using PPE/ epoxy blends as a matrix system. *Composites Part A* 1996; 27A(9):895–905.
- [20] Bulliard X, Michaud V, Ramrus DA, Berg JC, Manson JAE. Phase separation at the fibre-matrix interface in composites based on a termoplastic/polyester blend. *Composite Interface* 2005;12(3–4):167–86.
- [21] Olmos D, González-Benito J. Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxi-thermoplastic polymer composites. *European Polymer Journal* 2007;43:1487-1500.
- [22] Skoog DA, Leary JJ. *Análisis Instrumental*, 4ª Edición, Mc Graw-Hill (1994).
- [23] Mijovic J, Andjelic S. Monitoring of reactive processing by remote mid infra-red spectroscopy. *Polymer* 1996;37:1295-1303.
- [24] Poisson N, Lachenal G; Sautereau H. Near and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system. *Vibrational Spectroscopy* 1996;12(2):237-247.
- [25] Cullinane SL, Cullinane KPB, Fewings J, Southwell J, Lachenal G, Pierre A, Poisson N. *FT-NIR Spectroscopy: Trends and Application to the Kinetic Study of*

Epoxy/Triamine System (Comparison with DSC and SEC Results) Micron 1996;27, 329-334.

[26] Zvetkov VL. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines.: I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with *m*-phenylene diamine. Polymer 2001;42(16):6687-6697.

[27] Flammersheim HJ. Kinetics and mechanism of the epoxide-amine polyaddition. Thermochemica Acta 1998;310(1-2):153-159.

[28] Paz-Abuin S, Pazos-Pellín M, Paz-Pazos M, López-Quintela A. Influence of the reactivity of amine hydrogens and the evaporation of monomers on the cure kinetics of epoxy-amine: kinetic questions. Polymer 1997;38:3795-3804.

[29] Hakala K, Vatanparast R, Li S, Peinado C, Bosch P, Catalina F, Lemmetyinen H. Monitoring of Curing Process and Shelf Life of the Epoxy-Anhydride System with TICT Compounds by the Fluorescence Technique. Macromolecules 2000;33(16):5954-5959.

Capítulo 3. Parte experimental

3. Parte experimental.

3.1. Materiales.

3.1.1. Fibras de vidrio.

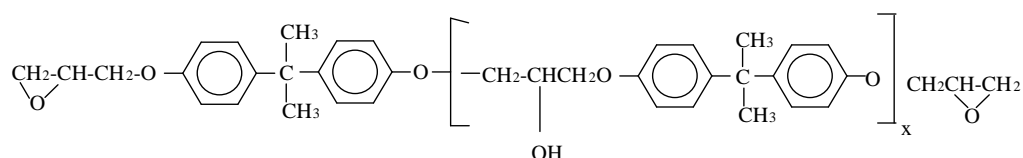
En este trabajo se han empleado fibras de vidrio de tipo E, suministradas por Vetrotex, Alcalá de Henares (Madrid, España). Este tipo de fibras de vidrio son las más comúnmente empleadas tanto en la industria textil como en los materiales compuestos. La composición típica de las fibras de vidrio de tipo E [1] es la que se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición típica de las fibras de vidrio tipo E.

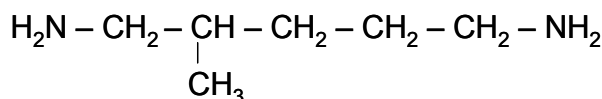
COMPONENTE	PROPORCIÓN (%)
Sílice SiO_2	53-54
Alúmina Al_2O_3	14-15,5
Óxido de calcio CaO + Óxido de magnesio MgO	20-24
Óxido de Boro	6,5-9
Flúor F	0-0,7
Óxidos de Sodio, Zirconio, Potasio, Hierro y Titanio	< 1

3.1.2. Matriz polimérica.

Como matriz, en nuestro estudio empleamos un sistema de tipo diepoxi-diamina. El reactivo epoxídico fue el diglicidil eter de bisfenol A (DGEBA), suministrado por Sigma-Aldrich, con un peso molecular $M_n = 348$ g/mol y una densidad de 1,169 g/mol. Como diamina se seleccionó el 1,5-diamino-2-metilpentano, MDAP, ($M_w = 116,21$ g/mol; 98 %), suministrada por Fluka Chemica y cuya fórmula se muestra junto con la del DGEBA en la figura 3.1.



DGEBA



2-metil-1,5-diaminopentano

Figura 3.1. Fórmulas de los componentes de la matriz polimérica

Como polímero termoplástico y agente modificador de la tenacidad se seleccionó el polimetacrilato de metilo (PMMA) de cuatro masas moleculares distintas: 34000, 65000, 76000 y 360000 g/mol respectivamente suministrados por Polyscience, Inc. y cuyo monómero se muestra en la figura 3.2.

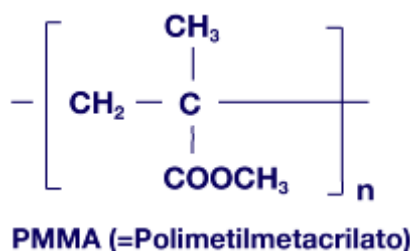


Figura 3.2. Fórmula química del polimetilmetacrilato (PMMA)

De este modo se obtuvieron cuatro matrices epoxi modificadas, cada una de las cuales se caracterizaba por la masa molecular distinta del termoplástico PMMA empleado.

3.2. Preparación de muestras y caracterización.

3.2.1. Calcinación superficial de las fibras de vidrio.

Las fibras de vidrio que emplearemos vienen provistas de un recubrimiento de materia orgánica denominado ensimaje, el cual dota a las fibras de unas propiedades mecánicas adecuadas. Como no conocemos a ciencia cierta la composición de este ensimaje, para evitar que afecte a nuestro estudio, se realizó una modificación superficial a las mismas consistente en la eliminación del ensimaje comercial. Para ello las fibras se calcinaron en un horno a 500°C durante 1h. Estudios previos [1,2]

demuestran que se consigue una eliminación prácticamente completa de la materia orgánica que recubre a las fibras por calcinación durante 15 min a 450°C.

3.2.2. Preparación del material compuesto.

Se describe a continuación el proceso de obtención de las probetas de material compuesto que sobre las que se lleva a cabo este estudio.

a) Preparación del molde

El molde se preparó pegando diez láminas de teflón tejido con adhesivo en una de las caras resultando un grosor aproximado de 1 mm y recortando a continuación la geometría deseada para la probeta. En segundo lugar, en el caso de los materiales compuestos, se fijaron las fibras de vidrio calcinadas entre las láminas de teflón tejido en sentido transversal a la dirección de inyección. Se procedió entonces al ensamblaje del molde tal y como se muestra en la figura 3.3. [3].

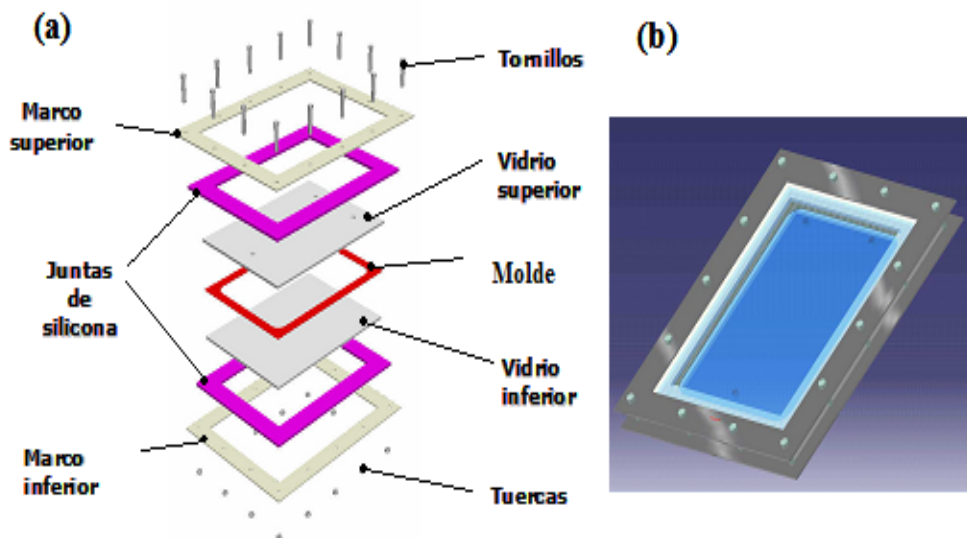


Figura 3.3. Esquema del molde empleado para la preparación de muestras

El molde consta de varias piezas a) dos vidrios que nos sirven como cierre del molde, encima y debajo de la pieza de teflón. Previamente a la colocación de los vidrios éstos habrán sido lavados escrupulosamente para evitar que las probetas se contaminen, y tratados con un desmoldeante comercial (FREKOTE-NC-44®), para facilitar el proceso de desmoldeo, b) dos juntas de silicona, para proteger los vidrios de la rotura cuando se aplique presión sobre ellos y c) dos marcos de acero

taladrados, empleados como agarres para garantizar el sellado entre los vidrios y el teflón.

b) Preparación del sistema epoxi modificado

Para la obtención del sistema epoxi modificado en primer lugar se incorporó uno de los cuatro polimetilmetacrilatos (PMMA) al DGEBA en una proporción del 5% en peso dejándose durante 12 horas bajo agitación y a una temperatura de 130°C para que se disolviera completamente. La amina MDAP se adicionó inmediatamente antes de proceder a la inyección.

c) Inyección de la resina epoxi en el molde

Se han de preparar los dos componentes que forman la resina: en primer lugar desgasificar el DGEBA+PMMA durante 30 min a unos 50°C (la amina no se desgasificó puesto que es muy volátil), se dejó enfriar y se preparó la mezcla estequiométrica DGEBA/MDAP ($r_{eq} = 1/1$) mezclándose vigorosamente. Tras esto, la mezcla se introdujo en una jeringuilla y se inyectó en el molde.

d) Curado del material

El ciclo de curado consta de dos fases: una primera a 60°C durante 2 horas para posteriormente pasar al post-curado de 1 hora de duración a 150°C.

En la tabla 3.2. se incluye una relación de los sistemas preparados para este estudio así como los códigos que se emplearán a partir de ahora para nombrar las muestras

Tabla 3.2. Sistemas estudiados y nomenclatura empleada para su designación.

SISTEMA	PMMA (Mw)	Fibras	CÓDIGO
DGEBA-DAP	--	--	EP
DGEBA (PMMA-34000)-DAP	PMMA 34000	--	EP(PMMA-34)
DGEBA (PMMA-65000)-DAP	PMMA 65000	--	EP(PMMA-65)
DGEBA (PMMA-76000)-DAP	PMMA 76000	--	EP(PMMA-76)
DGEBA (PMMA-360000)-DAP	PMMA 360000	--	EP(PMMA-360)
DGEBA-DAP + Fibras	--	Si	EP-F
DGEBA (PMMA-34000)-DAP	PMMA 34000	Si	EP(PMMA-34)
DGEBA (PMMA-65000)-DAP + Fibras	PMMA 65000	Si	EP(PMMA-65)-F
DGEBA (PMMA-76000)-DAP + Fibras	PMMA 76000	Si	EP(PMMA-76)-F
DGEBA (PMMA-360000)-DAP + Fibras	PMMA 360000	Si	EP(PMMA-360)-F

3.3. Seguimiento del curado del material compuesto por FTIR.

Se realizó un estudio basado en el seguimiento del proceso de curado del sistema epoxi basado en diglicidil eter de bisfenol A (DGEBA) y 2-metil-1,5-diaminopentano (MDAP) modificándolo con cada uno de los cuatro polimetilmetacrilatos (PMMA) empleados en el conformado de nuestro material compuesto, empleando una técnica convencional para la caracterización de curados como es la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier en el rango cercano. El objetivo de este estudio es comprobar que se han elegido las condiciones de curado adecuadas para conseguir la reacción total del sistema diepoxi-diamina.

La evolución del sistema DGEBA-MDAP depende de los mecanismos complejos de las reacciones que ocurren durante el proceso de curado. Estos mecanismos, contribuyen a cambiar las características finales de entrecruzamiento de la red epoxi en función de la temperatura curado, la proporción amina-epoxi y también la naturaleza y la concentración del endurecedor.

El primer paso fue la elaboración de la célula de medida: se emplearon dos vidrios planos, entre los que se colocó unas láminas de teflón hasta obtener un grosor aproximado de 1 mm y se practicó un taladro en el centro. Se colocó la célula de

medida en el interior de un horno SPECAC calentado previamente a 60°C, cerrándose éste y procediéndose a la medida del espectro de referencia o blanco. A continuación se preparó una mezcla de (DGEBA+PMMA)/MDAP estequiométrica y se cerró el sistema. El seguimiento del curado consistió en la realización de espectros FTIR en el rango cercano ($7500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) en función del tiempo a una temperatura constante de 60°C durante 3 horas. Para finalizar se post-curó el material 1 h a 150°C. En la Figura 3.4., se muestra el montaje experimental empleado para realizar el seguimiento del curado por FTIR.

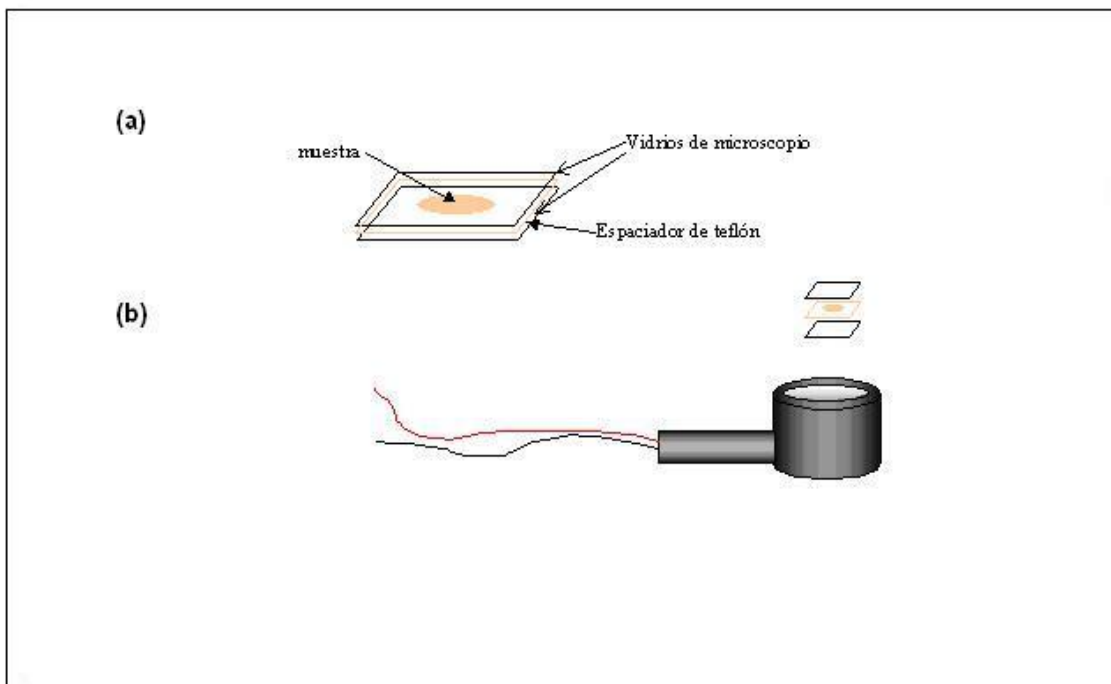


Figura 3.4. (a) Colocación de la muestra entre los dos vidrios. (b) Disposición de la muestra en el controlador de temperatura para realizar las medidas FTIR.

En la Figura 3.5. se muestra como ejemplo un espectro FTIR típico del sistema epoxi-amina en función del tiempo, asociado a un experimento de curado de una muestra de material compuesto epoxi modificado. Los espectros nos darán información acerca de los cambios producidos durante la reacción de todos los límites de absorción apreciables en la gama espectral que va desde los 4000 a los 7500 cm^{-1} . Las bandas más importantes del sistema para este estudio son la banda de combinación típica del grupo epoxi a una longitud de onda de 4530 cm^{-1} [4-6], las bandas centradas a 4950 cm^{-1} asociadas a aminas primarias y la banda centrada a 4623 cm^{-1} que corresponde a la combinación de la tensión del enlace C=C aromático que se empleará como banda de referencia. Como se explicó anteriormente (apartado

2.2.1) la conversión de la reacción se calculó a partir de la integración del área de la banda epoxi y de la banda de referencia (4620 cm^{-1}) mediante la ecuación (2.7.).

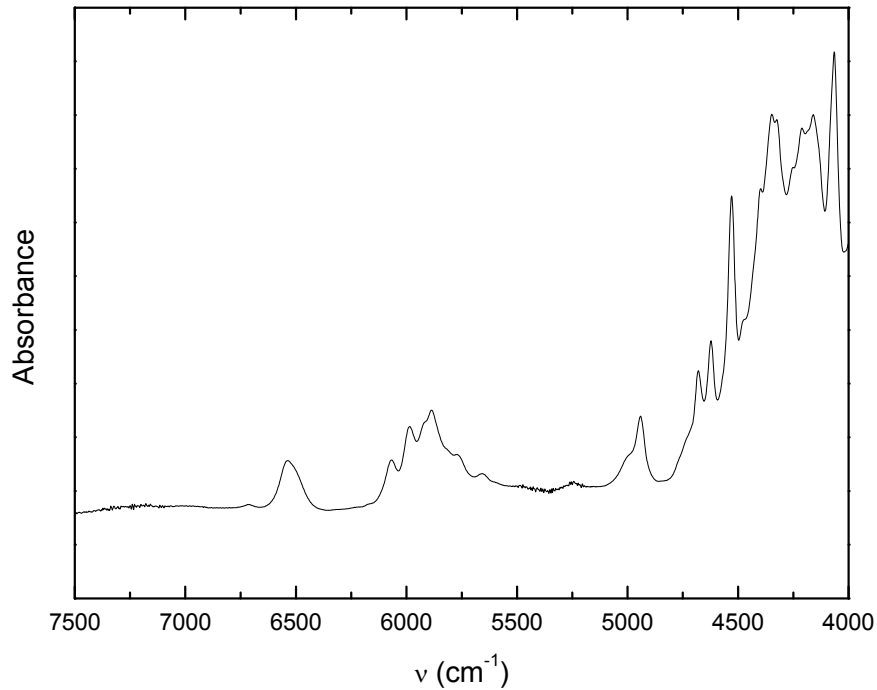


Figura 3.5. Espectro FTIR del sistema DGEBA (PMMA-65000)-DAP para el curado isoterma a 60°C .

En la figura 3.6. se muestra como ejemplo el gráfico de la evolución del grado de conversión en el tiempo para el sistema epoxi modificado con el polimetacrilato de peso molecular 76000.

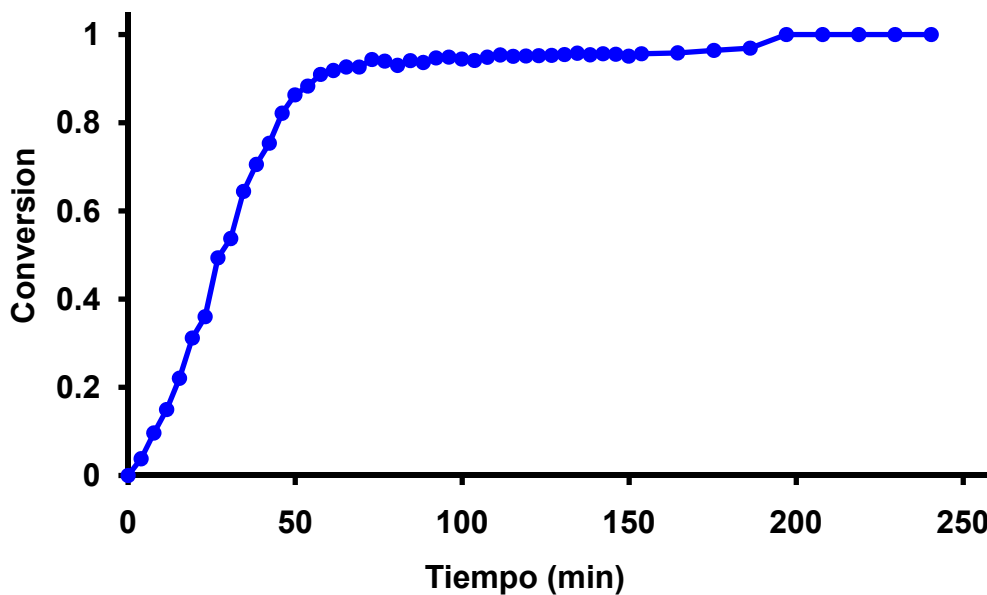


Figura 3.6. Evolución del grado de conversión del sistema EP(PMMA-76) en función del tiempo de curado.

Se observa que se obtiene un perfil de curado sigmoide típico de este tipo de sistemas diepoxi-diamina [7] en el que se distinguen tres etapas: (i) el comienzo de la reacción a una velocidad moderada para seguir con (ii) un aumento de la reacción debido al incremento en la concentración local de los grupos reactivos, (iii) finalizando con una velocidad prácticamente nula hasta detenerse debido a la restricción de la movilidad de los grupos reactivos. El último incremento del grado de conversión corresponde al post-curado realizado a 150°C durante 2h.

3.4. Estimación del porcentaje de refuerzo en los materiales compuestos.

Se buscó preparar probetas con un porcentaje de refuerzo (fibras de vidrio) del 5% en peso. Dada las dimensiones de la probeta (6 x 6 x 0,1 cm) se tiene un volumen de 3,6 cm³ en cada probeta, que si fuesen en su totalidad resina supondría un peso de (masa=Volumen x densidad) 4,2084 g. Así pues debería tenerse en la muestra 0,22 g de fibras de vidrio. La mayor dificultad para preparar así los materiales está en la necesidad que había de colocar las fibras tensas. Esto obliga a colocar un exceso de las mismas pegadas a los bordes de la plantilla. La experiencia llevó a la preparación del material con haces de fibras de 6 cm de longitud aproximada estimando que empleando entorno a 0,23 g de las mismas se conseguirían estas condiciones. Para comprobar esta suposición se tomaron muestras de de las probetas de cada uno de los sistemas y se calcinaron en el horno a 500°C hasta pesada constante con objeto

de eliminar toda la materia orgánica de su composición, es decir todo salvo las fibras de vidrio. Tras esto se recuperaron las fibras del horno y se pesaron, calculando el porcentaje de refuerzo real de las probetas, y este resultó estar en el rango a la inicialmente estimado estando entorno al 5,3%. Se presenta ahora en la tabla 3.3. los resultados de esta comprobación:

Tabla 3.3.- Estimación del porcentaje de refuerzo (% en peso) en los materiales compuestos.

SISTEMA	Refuerzo (%)
EP(PMMA-34)-F	5,37
EP(PMMA-65)-F	5,34
EP(PMMA-76)-F	5,32
EP(PMMA-360)-F	5,44

3.5. Técnicas y métodos experimentales.

3.5.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja es una técnica muy potente tanto para análisis cualitativo como cuantitativo. En los últimos años, la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, ha devenido una técnica imprescindible para el análisis de materiales. Como ventajas más destacables frente a otras técnicas dispersivas de análisis infrarrojo destacar su resolución, pues modula la intensidad del haz a cada frecuencia, y su rapidez de respuesta. Es una técnica especialmente indicada para el seguimiento de cinética de reacciones y procesos de difusión.

Se ha empleado un espectrómetro no dispersivo, basado en la espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) en el rango del infrarrojo cercano, en concreto se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spetrum GX. Su construcción difiere de los espectrómetros convencionales con prismas o rejillas en que no se mide la intensidad espectral directamente en función de la longitud de onda, sino que un interferograma es la señal adquirida.

En este proyecto la espectroscopia infrarroja, concretamente en el rango cercano (FTIR), se ha empleado para realizar el seguimiento del curado de la resina epoxi, empleando las condiciones de medida descritas en el apartado 3.3. de este proyecto.

3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para el examen de la distribución de las partículas de PMMA en el material compuesto se tomaron muestras de cada probeta cortándolas según el eje longitudinal de las fibras de vidrio. Posteriormente y con el fin de lograr una fractura frágil de la matriz epoxi se introdujeron estas muestras en nitrógeno líquido durante el tiempo suficiente para que se congelaran tras lo cual se extrajeron y rápidamente se cortaron con una cuchilla y un golpe seco en sentido trasversal a las fibras de vidrio proporcionando las secciones que se visualizarían por microscopía electrónica.

Para poder visualizar los dominios ricos en PMMA, las muestras con las secciones a examinar se introdujeron en diclorometano durante 24 horas con el fin de disolver dichos dominios. Posteriormente se secaron en vacío durante 12 horas con el fin de eliminar cualquier traza de disolvente que pudiera quedar en la muestra.

Se empleó un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 dotado de un detector de electrones secundarios y otro de electrones retrodispersados así como de una microsonda de rayos X EDAX DX4i. En todos los casos las muestras fueron recubiertas con una película de carbono.

Referencias:

- [1] Iglesias JG, Gonzalez-Benito J, Aznar AJ, Bravo J, Baselga J. Effect of Glass Fiber Surface Treatments on Mechanical Strength of Epoxy Based Composite Materials Journal of Colloid and Interface Science 2002; 250(1):251-260.
- [2] González-Benito J, Baselga J, Aznar AJ. Microstructural and wettability study of surface pretreated glass fibres Journal of Materials Processing Technology 1999;92-93:129-134.
- [3] García Pérez O. Análisis de la distribución de partículas en un material compuesto, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid, (2002).
- [4] Mijovic J, Andjelic S. A Study of Reaction Kinetics by Near-Infrared Spectroscopy. 1. Comprehensive Analysis of a Model Epoxy/Amine System. Macromolecules 1995;28:2787-2796.
- [5] Poisson N, Lachenal LG, Sautereau H. Near and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system Vibrational Spectroscopy 1996;12(2):237-247.
- [6] Escola MA, Moina CA, Niño Gómez AC, Ybarra GO. The determination of the degree of cure in epoxy paints by infrared spectroscopy. Polymer Testing 2005;24(5):572-575.
- [7] Olmos D, González-Benito J. Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxi-thermoplastic polymer composites. European Polymer Journal 2007;43:1487-1500.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4. Resultados y Discusión

4.1. Estudio de la evolución del curado en sistemas epoxi modificados.

En la Figura 4.1 se muestra la evolución del curado en el tiempo para los diferentes sistemas. Podemos observar un aumento continuo del grado de conversión hasta un límite asintótico, siendo el crecimiento mucho mayor en los primeros instantes de la reacción, estabilizándose para tiempos largos. El último tramo corresponde al post-curado.

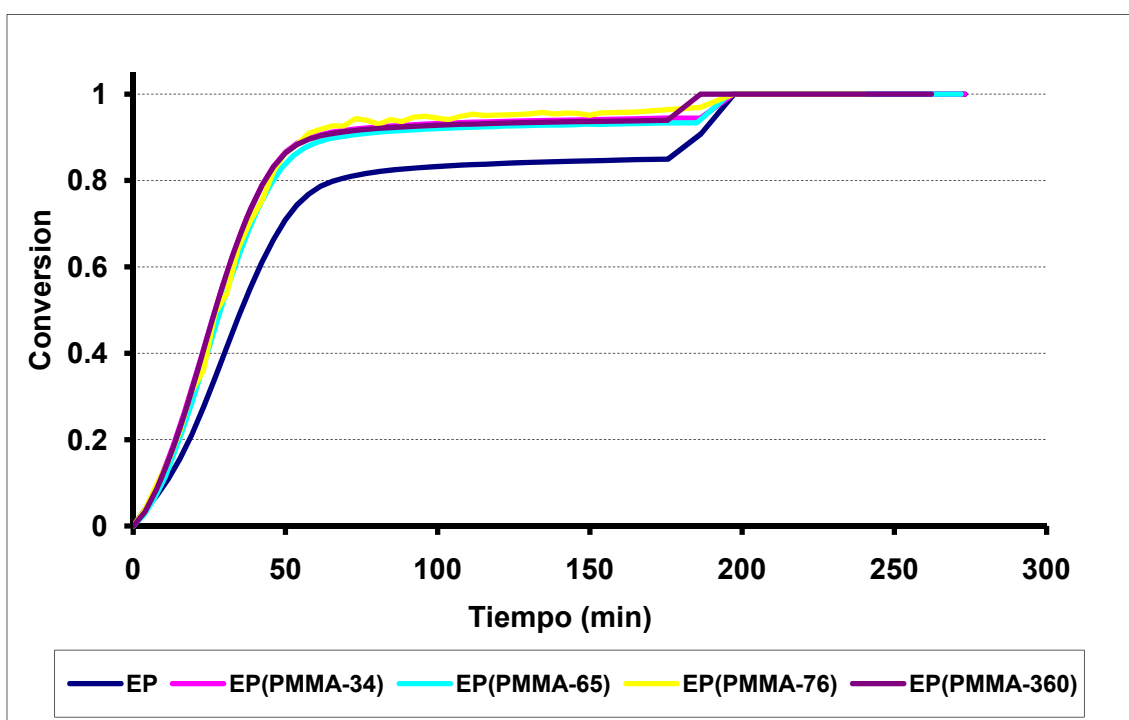


Figura 4.1. Evolución del grado de conversión en función del tiempo de curado para los diferentes sistemas

En la tabla 1 se muestra el grado de conversión alcanzado tras el curado y el post-curado para los diferentes sistemas. Se observa que para todos los sistemas modificados con PMMA la evolución en el grado de conversión es prácticamente idéntica, alcanzándose el límite asintótico a la hora de curado con un grado de conversión superior al 90% y a las 2 horas en torno al 95%. La evolución del curado para el sistema sin termoplástico es similar pero, tanto la velocidad a la que se produce la reacción de curado como, el grado final de conversión alcanzado (84%) son inferiores a los de los sistemas modificados con PMMA.

Tabla 4.1. Grado de conversión (en tanto por cien, %) alcanzado por las distintas matrices epoxi modificadas con PMMA..

Sistema	α curado (2h)	α curado (3h)	α postcurado
EP	84	85	~ 100%
EP(PMMA-34)	94	94	~ 100%
EP(PMMA-65)	93	93	~ 100%
EP(PMMA-76)	95	96	~ 100%
EP(PMMA-360)	93	94	~ 100%

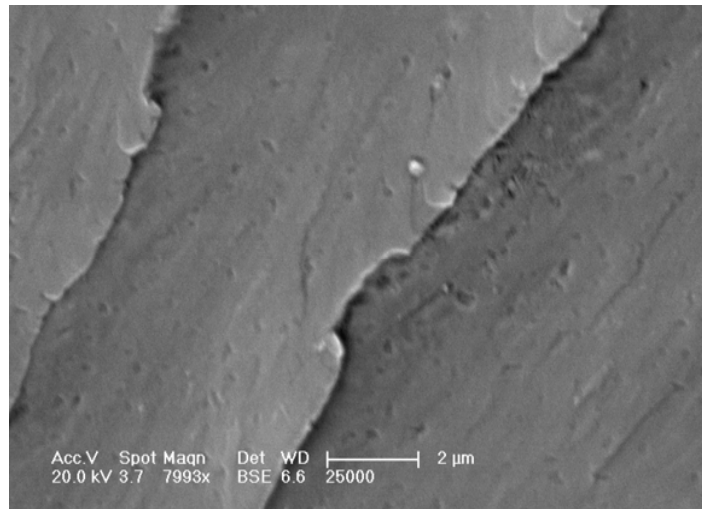
En este sentido trabajos previos muestran resultados opuestos, que van desde, una disminución tanto de la velocidad de reacción de curado como del grado final de conversión alcanzado por la adición de un modificador [1-3], hasta un aumento de ambos parámetros [4]. Esta aparente contradicción entre los distintos trabajos puede deberse al distinto contenido en agente modificador. En los trabajos donde se observó una disminución de la velocidad de reacción y del grado final de conversión, la cantidad de termoplástico añadido fue del 10-30% en peso, mientras que en este trabajo, así como en la referencia [4] la cantidad fue mucho menor: 5% y 2% en peso respectivamente. En el primero de los casos, la adición de un agente modificador en elevadas cantidades tiene un efecto de dilución que ralentiza la reacción de curado y disminuye el grado final de conversión alcanzado, mientras que, para concentraciones inferiores el efecto de dilución podría verse afectado por la sensibilidad de la técnica o bien por la incertidumbre en la elección de los límites de integración de las bandas FTIR. Una posible explicación para el efecto opuesto observado es, que haya una modificación en el mecanismo de la reacción de curado [4]. En este trabajo D. Olmos y col. observaron que para un sistema similar al empleado en este trabajo pero con un 2% en peso de PMMA añadido, la velocidad de reacción de los grupos amino primarios es indiferente de la existencia de PMMA, pero que la reactividad de los grupos aminos secundarios era mayor en los sistemas epoxi modificados con PMMA sugiriendo por tanto el mencionado cambio en el mecanismo de reacción. Además, en este trabajo también se observó una tendencia a una menor energía de activación global para la reacción completa en los sistemas modificados por PMMA lo cual está

de acuerdo con la observación de la mayor velocidad de reacción de los grupos amino secundarios.

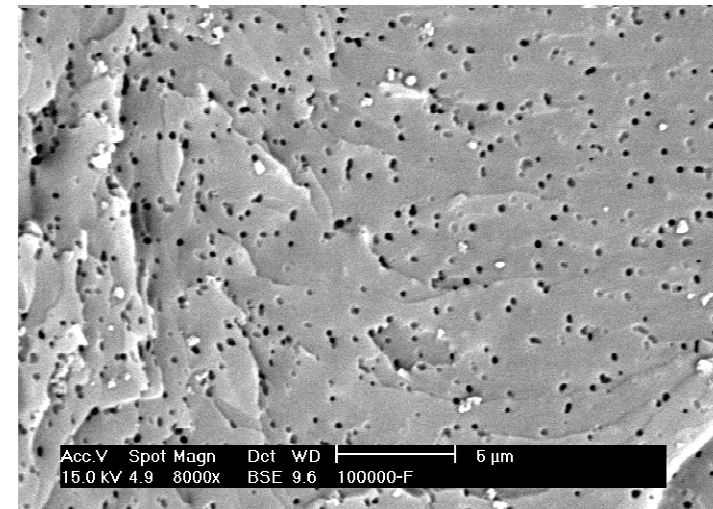
En todos los sistemas, la prolongación del curado a tiempos superiores a las 2 horas apenas tiene incidencia en el grado de conversión ya que el incremento no supera el 1.4% en ninguno de los casos. Tras el post-curado la conversión en todos los sistemas fue completa. Por tanto, en base a este estudio se eligieron como condiciones de curado de 2 horas a 60 °C y un post-curado de 1 hora a 150 °C.

4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

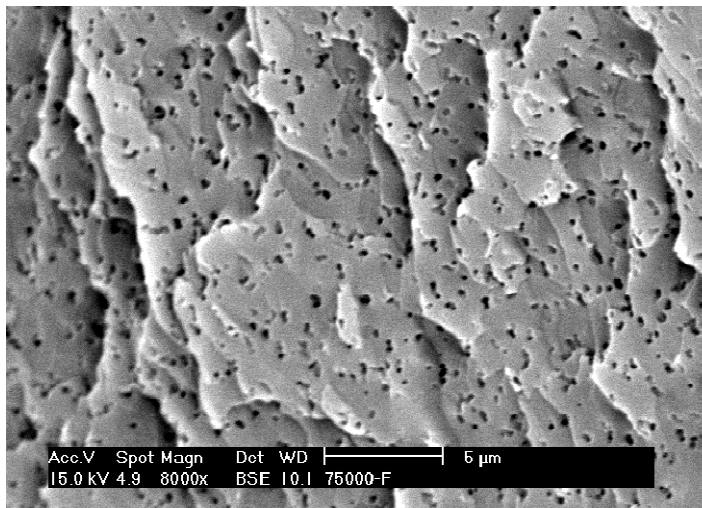
La figura 4.2 muestra las morfologías observadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para cada una de las matrices poliméricas estudiadas: (a) EP(PMMA-34); (b) EP(PMMA-65), (c) EP(PMMA-76) y (d) EP(PMMA-360). Los agujeros que se observan corresponden a los dominios ricos en PMMA, previamente disueltos con diclorometano. Salvo en el caso del sistema EP(PMMA-360) Figura 4.2d en todos los casos se observa una morfología similar, dominios ricos en PMMA con simetría aproximadamente esférica aumentando el tamaño al aumentar el peso molecular del termoplástico. En el caso del sistema EP(PMMA-34), Figura 4.2a dado el pequeño tamaño de los dominios PMMA (100-170 nm) es difícil su observación con esta técnica. En los sistemas EP(PMMA-65) y EP(PMMA-76) Figura 4.2b y 4.2c ya se aprecian claramente los dominios ricos en PMMA variando sus tamaños entre 200-350 nm. En los tres sistemas de mas bajo peso molecular la morfología se corresponde con la que cabria esperar para sistemas en los que la fracción de termoplástico se encuentra por debajo de la composición crítica. En el caso del sistema EP(PMMA-360) Figura 4.2d la fracción en volumen de PMMA es superior a la composición crítica obteniéndose una morfología que parece evidenciar una inversión de fases.



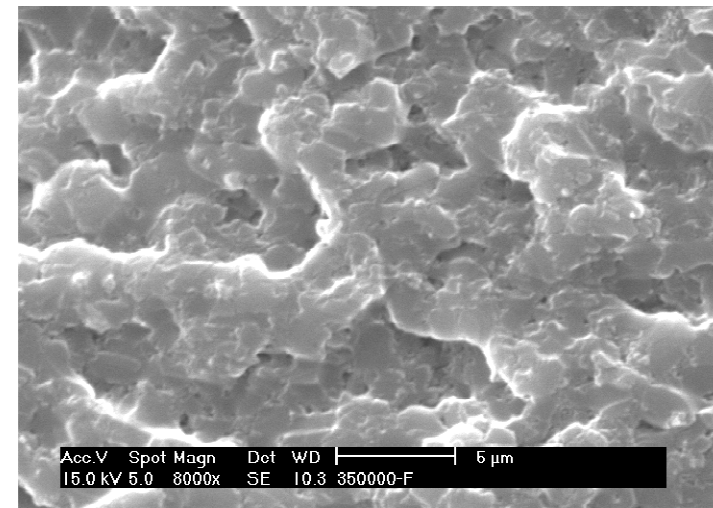
(a)



(b)



(c)

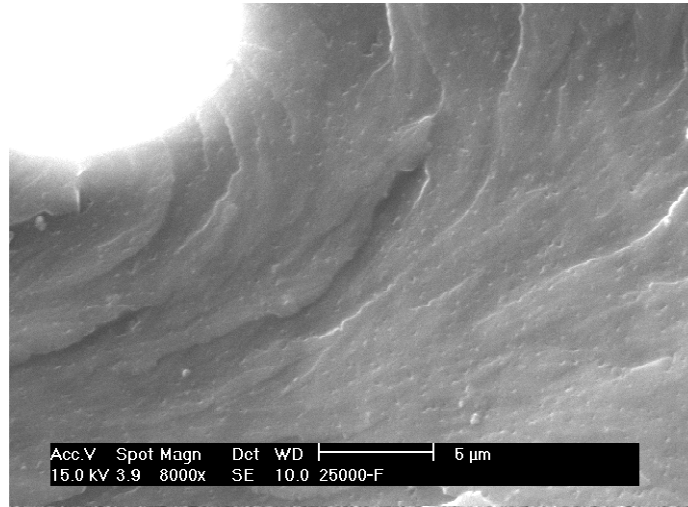


(d)

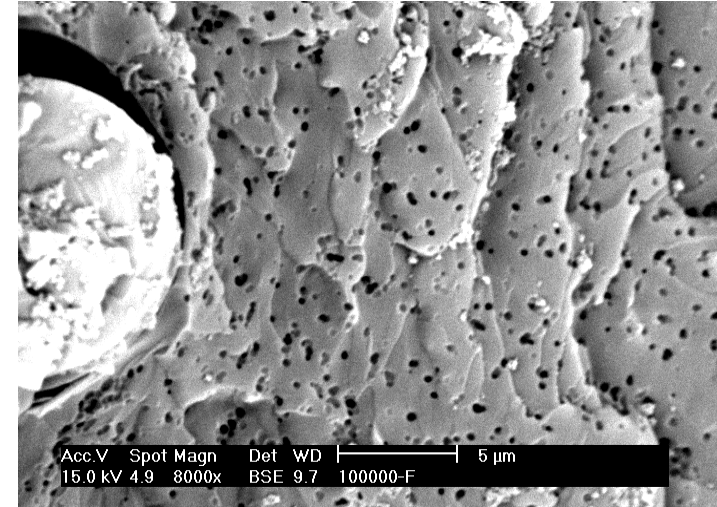
Figura 4.2. Micrografías obtenidas por SEM de los sistemas: a) EP(PMMA-34); b) EP(PMMA-65); c) EP(PMMA-76) y d) EP(PMMA-360).

En la Figura 4.3 se muestran, a modo de ejemplo, imágenes SEM correspondientes a los cuatro materiales compuestos correspondientes a las matrices poliméricas modificadas: (a) EP(PMMA-34)-F, (b) EP(PMMA-65)-F, (c) EP(PMMA-76)-F y (d) EP(PMMA-360)-F. Una observación detallada de las imágenes mostradas en la Figura 4.3, parece indicar que la morfología observada en la región más cercana a las fibras en los cuatro materiales compuestos estudiados es distinta a la de la matriz, observándose cambios en el tamaño, la forma y la distribución de los dominios ricos en polímero termoplástico. Este resultado sugiere que la naturaleza de la superficie del refuerzo modifica la estructura del sistema en la región interfacial. Una posible interpretación de estos resultados podría hacerse en términos de cambios en la estequiometría de la mezcla reactiva en la región interfacial [5-6] resultado que estaría en consonancia con los observados en trabajos anteriores [6-7]. El estudio y la comprensión de los fenómenos que afectan a la morfología y la estructura interfaciales en este tipo de materiales compuestos tienen una gran relevancia, pues pequeños cambios en las propiedades interfaciales de los materiales compuestos pueden suponer cambios importantes en las propiedades finales del material.

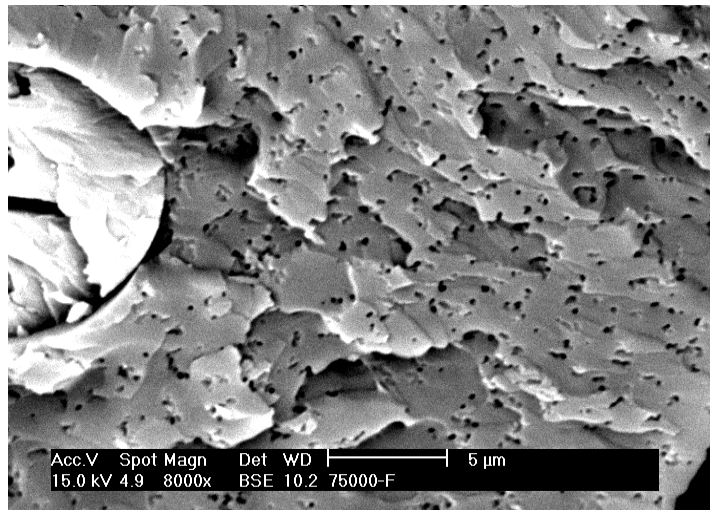
A continuación se va a proceder a un análisis más detallado de la distribución de los dominios ricos en PMMA en torno a las fibras de vidrio de refuerzo en varias microfotografías de los diferentes sistemas con objeto de comprobar la influencia del peso molecular del termoplástico endurecedor en la distribución de las partículas.



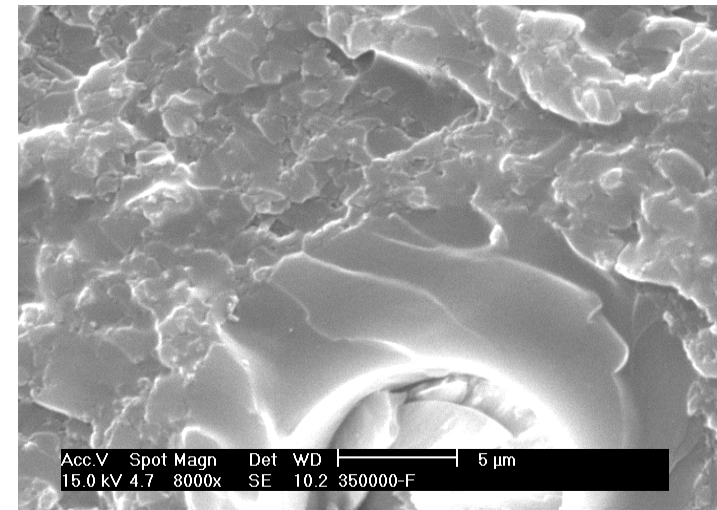
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.3. Micrográficas obtenidas por SEM de los sistemas: a) EP(PMMA-34)-F; b) EP(PMMA-65)-F; c) EP(PMMA-76)-F y d) EP(PMMA-360)-F.

4.3. Análisis de la distribución de dominios de polímero termoplástico

El análisis de los dominios ricos en polímero termoplástico se ha realizado estimando en varias microfotografías la densidad de partículas, ρ , en sectores circulares, en función de la distancia a la superficie de una fibra de vidrio empleando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{n_p}{\pi \cdot (R^2 - r^2) \cdot \theta / 360} \quad (4.1)$$

Donde n_p es el número de partículas de PMMA contabilizadas en un determinado sector circular limitado por dos circunferencias de radios R y r respectivamente (R es el radio desde la superficie de la fibra de vidrio a la circunferencia exterior y r es el radio desde la fibra de vidrio a la circunferencia interior. El término $\pi (R^2 - r^2) \cdot \theta / 360$ se corresponde con el área del sector circular comprendido en un ángulo θ . Como los radios R y r se dan en μm la densidad de partículas (ρ) será en partículas/ μm^2 . En cada microfotografía se maximizó el ángulo para cada sector con el objetivo de minimizar la posible variabilidad de partículas observadas según la zona escogida, lo cual, puede tener una mayor incidencia en los sectores más cercanos a la fibra de vidrio y por tanto de área más pequeña.

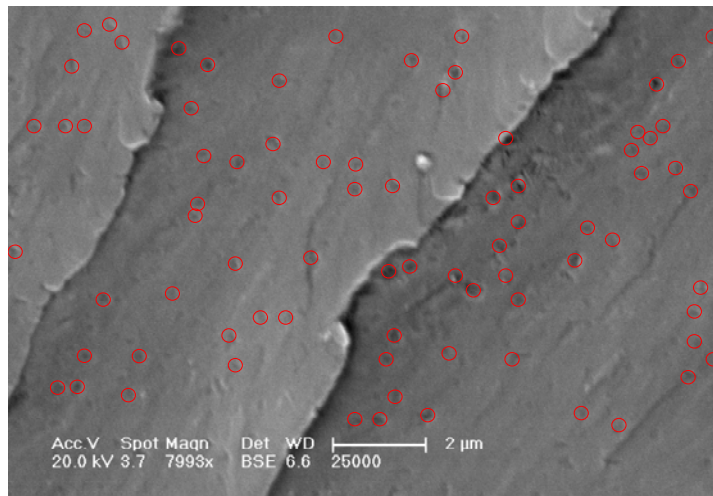
Además de la densidad de partículas (ρ) se ha estimado la densidad acumulada (ρ_a) también como función de la distancia a la superficie de la fibra de vidrio según la ecuación:

$$\rho_a = \frac{\sum n_a}{\sum \pi \cdot (R^2 - r^2) \cdot \theta / 360} \quad (4.2)$$

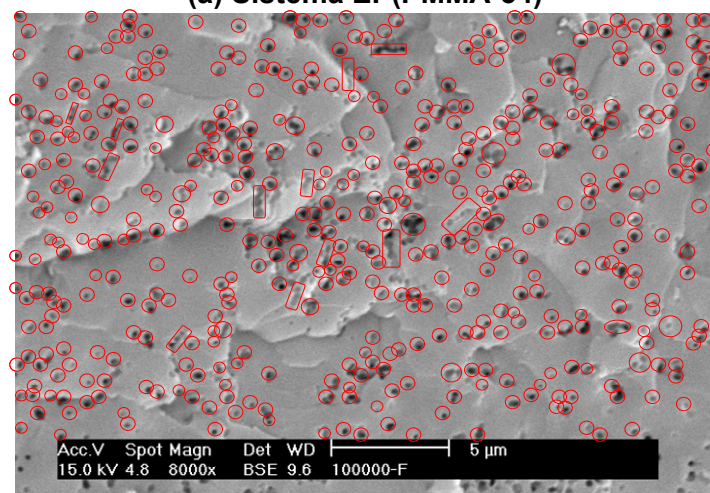
Siendo n_a es el número de dominios ricos en PMMA contabilizados en un determinado sector circular limitado por las circunferencias de radios R y r respectivamente (R es el radio desde la superficie de la fibra de vidrio y r es el radio desde la fibra de vidrio a la circunferencia interior. El término $\pi (R^2 - r^2) \cdot \theta / 360$ se corresponde con el área del sector circular comprendido en un ángulo θ .

Para poder establecer una comparación con la distribución de partículas sin la influencia de fibras de vidrio se contabilizó para los diferentes sistemas la densidad de partículas en las microfotografías tomadas en las muestras de resina epoxi modificadas sin fibras de vidrio (Figura 4.4) considerándose en este caso toda la superficie disponible. Las densidades obtenidas fueron de 0.583, 0.793 y 0.885 partículas/ μm^2 para los sistemas EP(PMMA-34), EP(PMMA-65) y EP(PMMA-76)

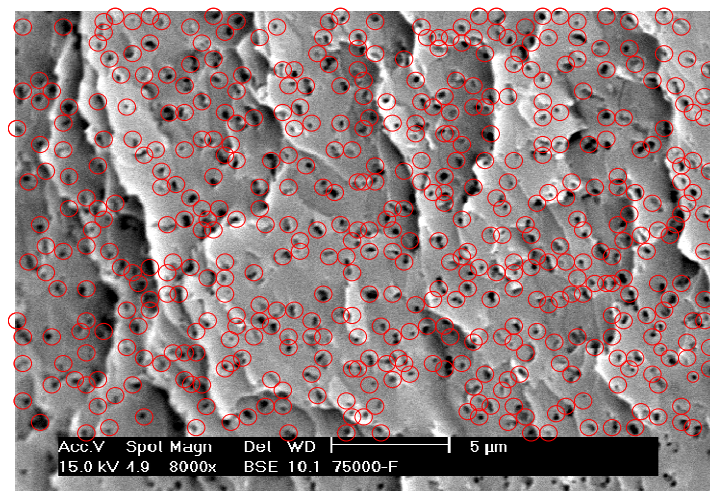
respectivamente. Observamos que la densidad de dominios ricos en PMMA así como su tamaño aumenta con el peso molecular, indicando que la cantidad de polímero termoplástico disuelta en la matriz epoxi disminuye con la masa molecular del mismo.



(a) Sistema EP(PMMA-34)



(b) Sistema EP(PMMA-65)



(a) Sistema EP(PMMA-76)

Figura 4.4. Densidad de partículas en matrices poliméricas sin fibras.

En la Figura 4.5 se muestra con detalle cómo se realizó el análisis de la distribución de partículas para una de las microfotografías del sistema EP(PMMA-76)-F. Se escogieron sectores circulares de 2 micrómetros con centro la fibra de vidrio de modo que el ángulo de cada sector maximizara el área a estudiar. Para cada uno de estos sectores se contabilizó el número de partículas de PMMA. Con el número de partículas y el área de cada sector se calculó tanto la densidad de partículas (ρ) como la densidad acumulada (ρ_a) en función a la distancia a la superficie de la fibra de vidrio.

En las Figuras 4.6 a 4.11 se muestra la densidad (ρ) y la densidad acumulada (ρ_a) de partículas de todas las microfotografías analizadas de cada sistema, para una distancia a la fibra de vidrio tomada cada 2 micrómetros (a) y cada 4 micrómetros (b) y los promedios de ambas, (c) y (d) respectivamente, con la dispersión para el promedio de cada sector.

Se aprecia una elevada variabilidad en la densidad de partículas en función de la distancia a la superficie de la fibra de vidrio tanto cuando se mide en sectores de 2 micrómetros de radio como de 4. Ello puede ser debido que al estar examinando áreas muy pequeñas pueden constituir muestras poco representativas por lo que sería necesario analizar un mayor número de microfotografías. Cuando se consideran sectores de 4 micrómetros, disminuye en gran medida las diferencias en la densidad de partículas en los sectores más cercanos a la fibra de vidrio perdiéndose por tanto información relevante de la distribución de partículas en el área cercana a la fibra de vidrio que es donde tiene más interés el presente trabajo.

Considerando la densidad acumulada se elimina apreciablemente la variabilidad antes mencionada considerando sectores de 2 ó 4 micrómetros. La razón de esta disminución de la variabilidad es que en el caso de las funciones acumuladas al aumentar la distancia a la superficie de la fibra de vidrio se va promediando la densidad de partículas de los distintos sectores y por tanto el error disminuye. Por tanto a la hora de analizar la distribución de partículas para las diferentes imágenes analizadas, se consideraran la densidad y la densidad acumulada de dominios como parámetros a analizar en sectores crecientes de dos en dos micrómetros de radio.

En todos los casos, la tendencia general que se aprecia, es la de un rápido incremento de la densidad de partículas hasta 4-6 micrómetros de la superficie de la fibra de vidrio, permaneciendo constante a distancias mayores. En el caso de la densidad acumulada de partículas el incremento de esta variable con la distancia a la fibra de vidrio es menor alcanzándose el límite asintótico a mayores distancias.

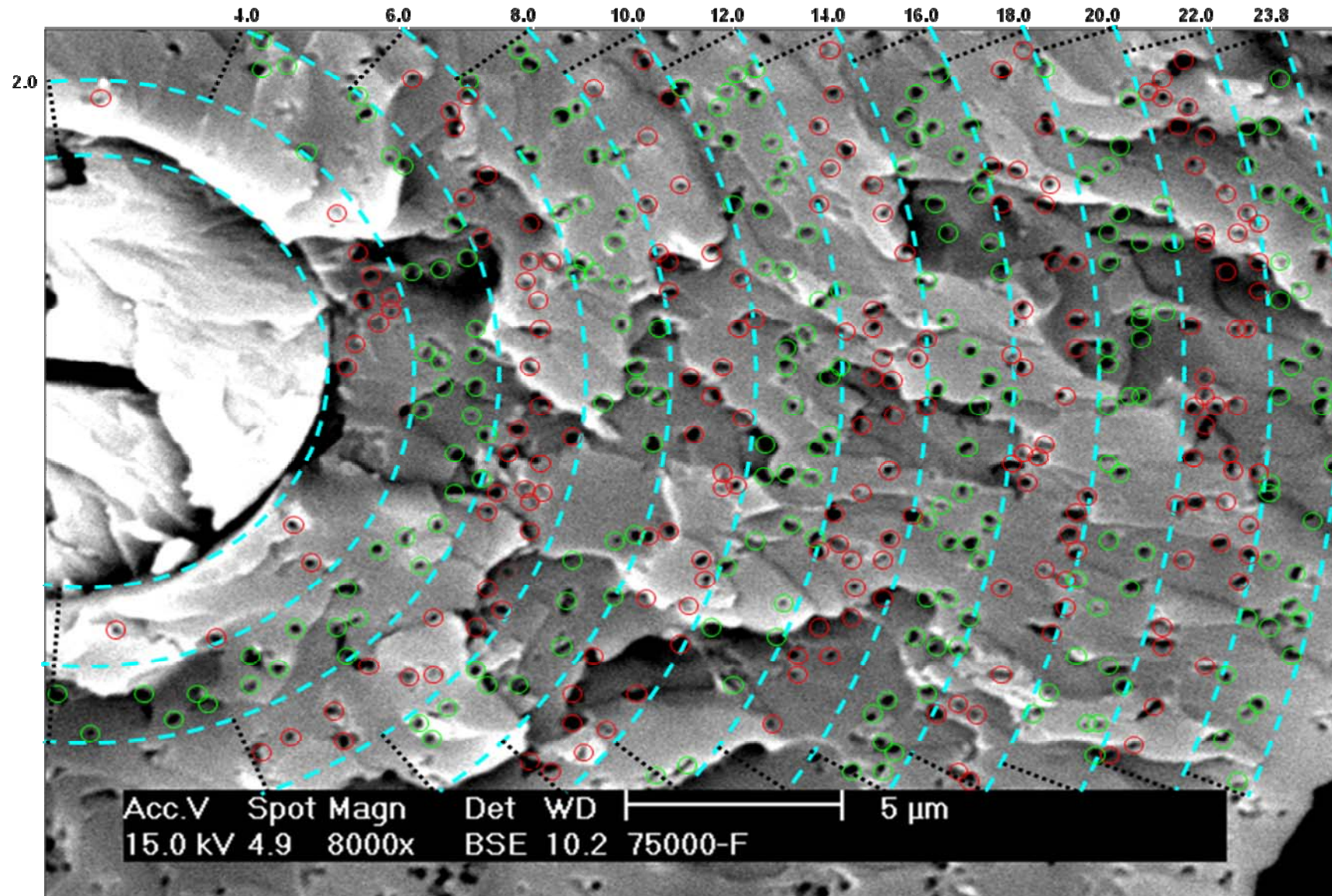
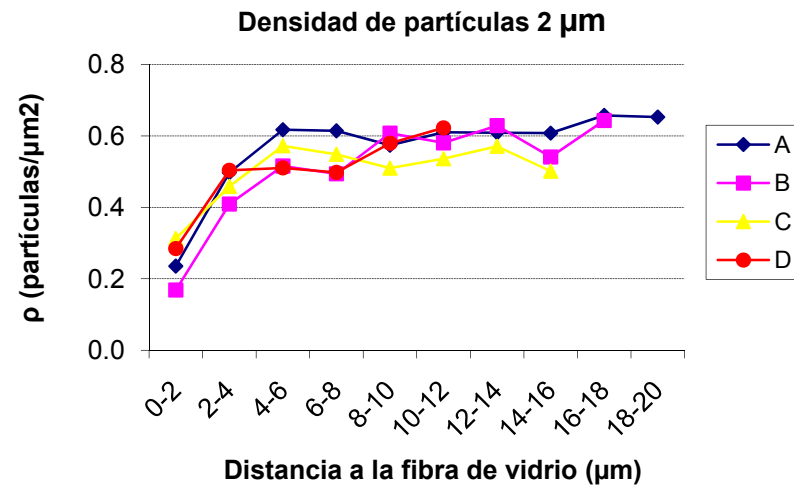
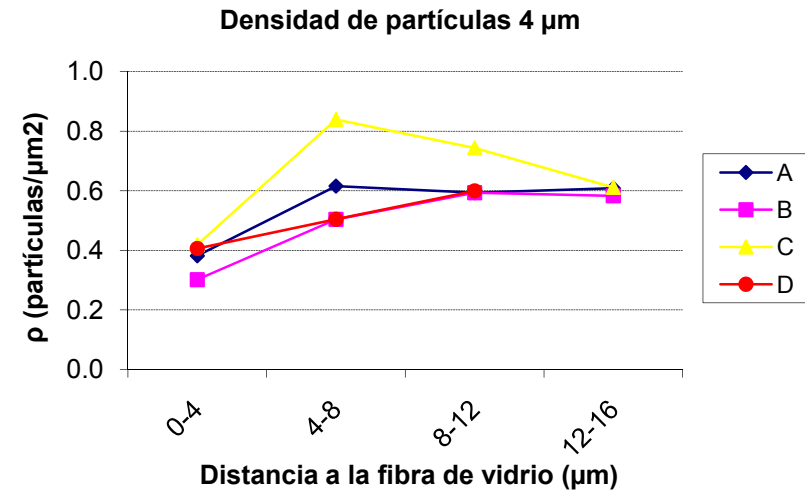


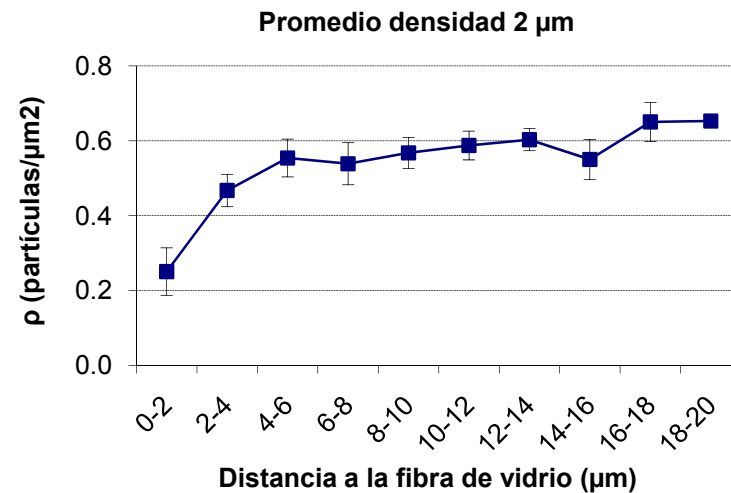
Figura 4.5. Distribución de partículas de PMMA entorno a una fibra de vidrio de refuerzo.



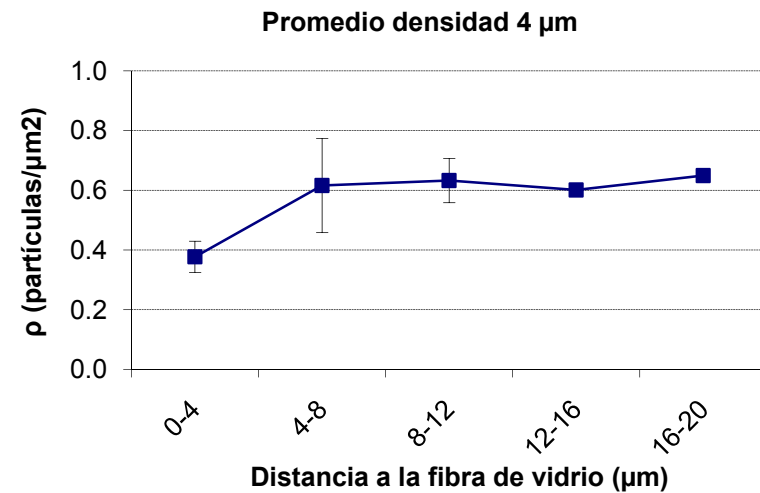
(a)



(b)

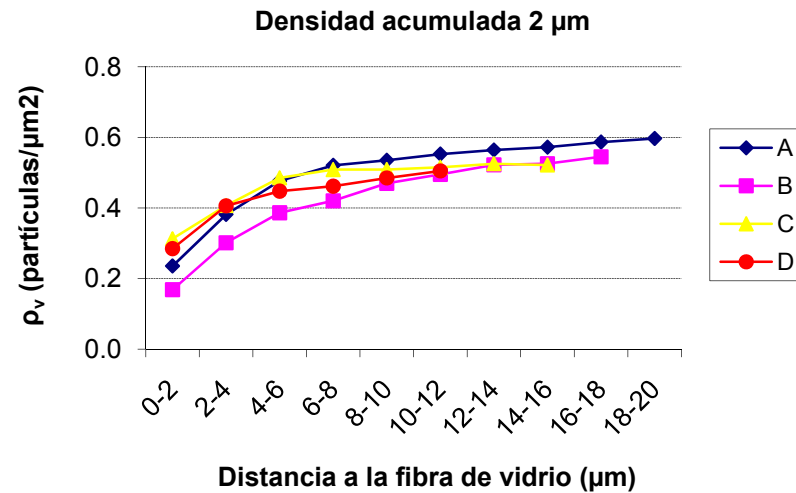


(c)

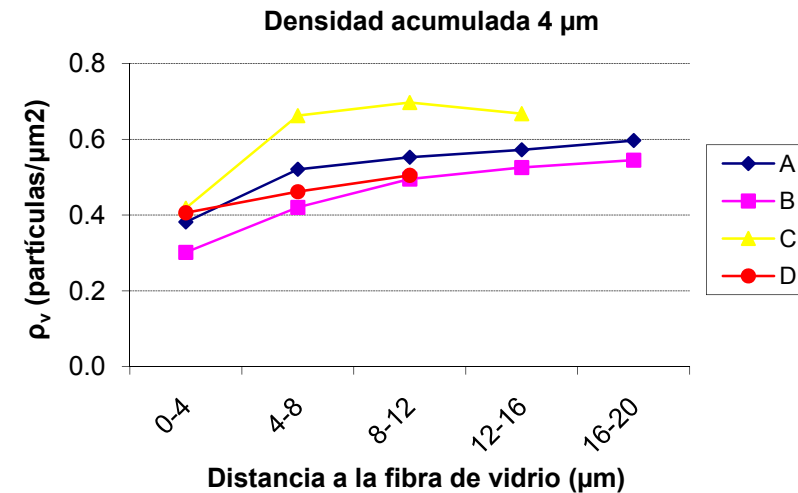


(d)

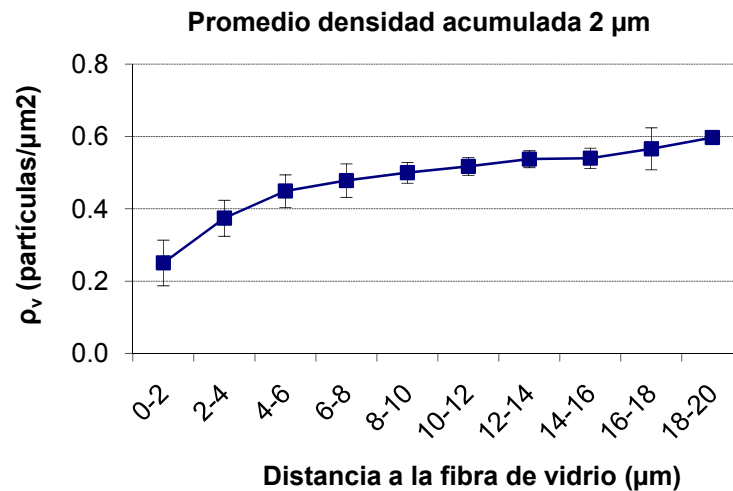
Figura 4.6. Representación de la densidad de partículas en función de la distancia a la superficie de la fibra en el sistema EP(PMMA-34)-F considerando: a) sectores de 2 μm ; b) sectores de 4 μm así como los valores promedios obtenidos (c y d, respectivamente).



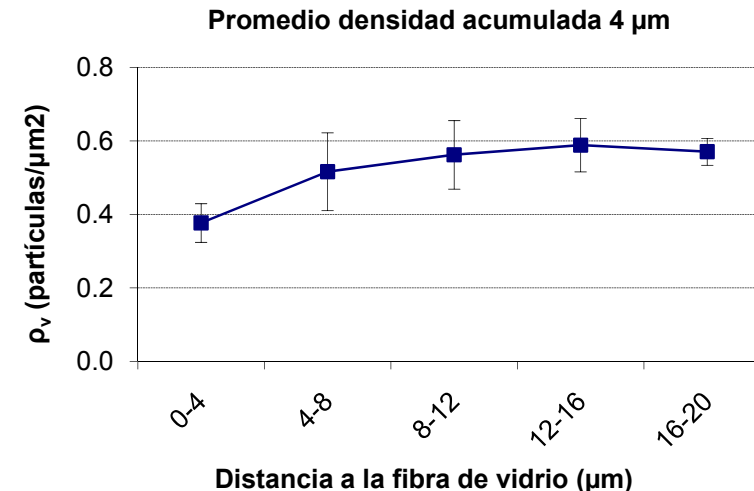
(a)



(b)

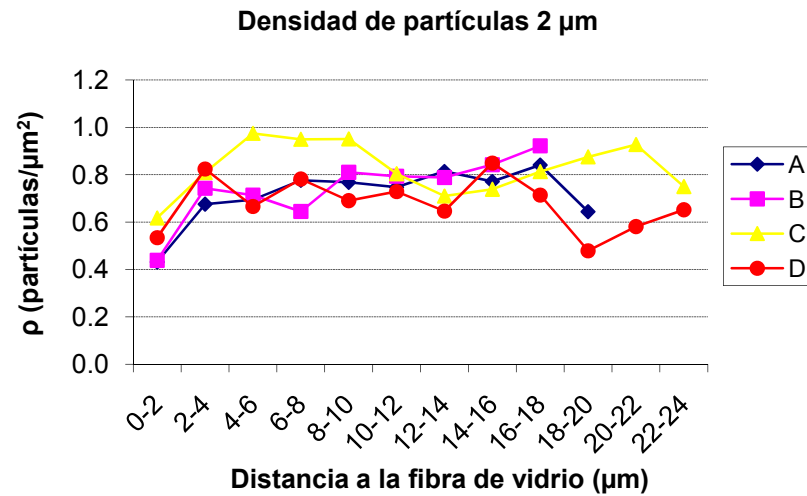


(c)

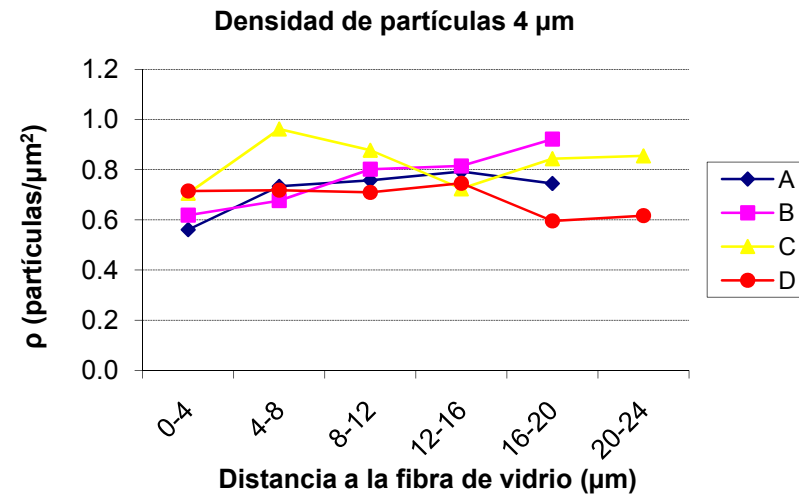


(d)

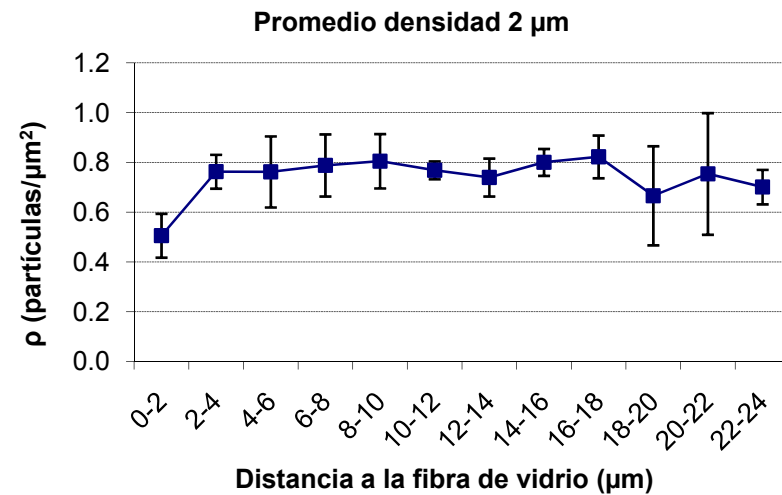
Figura 4.7. Representación de la densidad acumulada de partículas en función de la distancia a la superficie de la fibra en el sistema EP(PMMA-34)-F considerando: a) sectores de 2 μm ; b) sectores de 4 μm así como los valores promedios obtenidos (c y d, respectivamente).



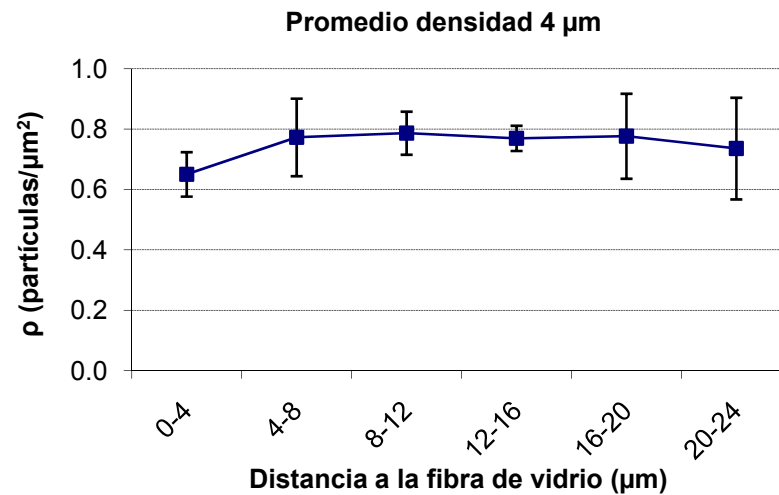
(a)



(b)

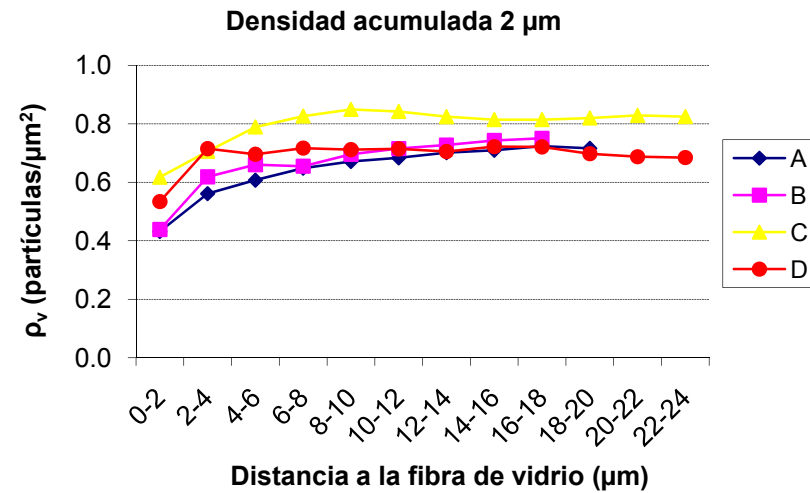


(c)

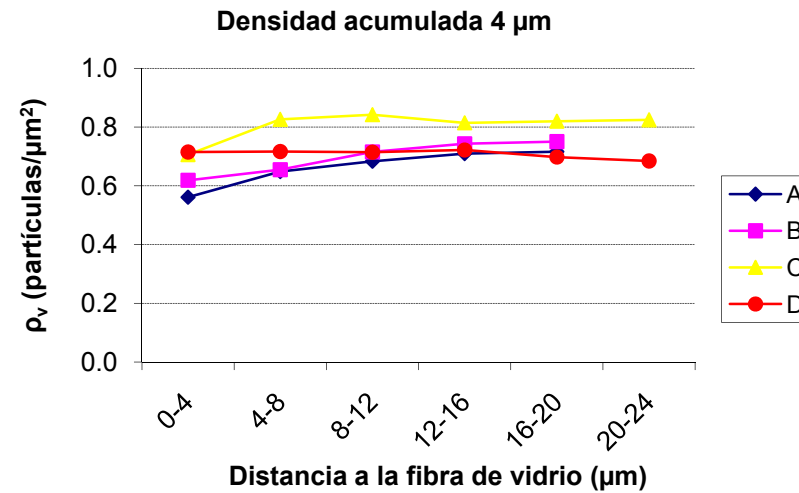


(d)

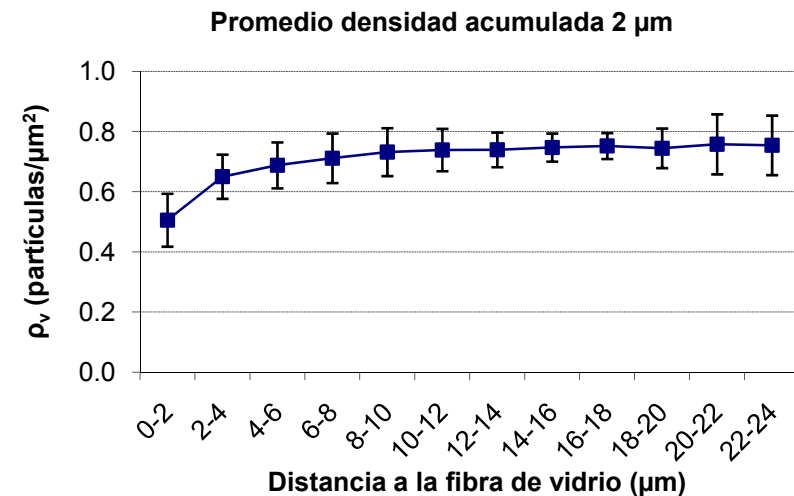
Figura 4.8. Representación de la densidad de partículas en función de la distancia a la superficie de la fibra en el sistema EP(PMMA-65)-F considerando: a) sectores de 2 μm ; b) sectores de 4 μm así como los valores promedios obtenidos (c y d, respectivamente).



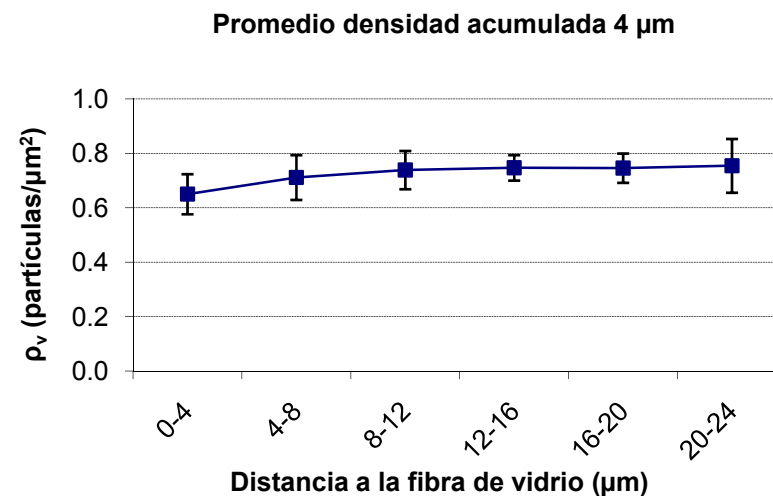
(a)



(b)

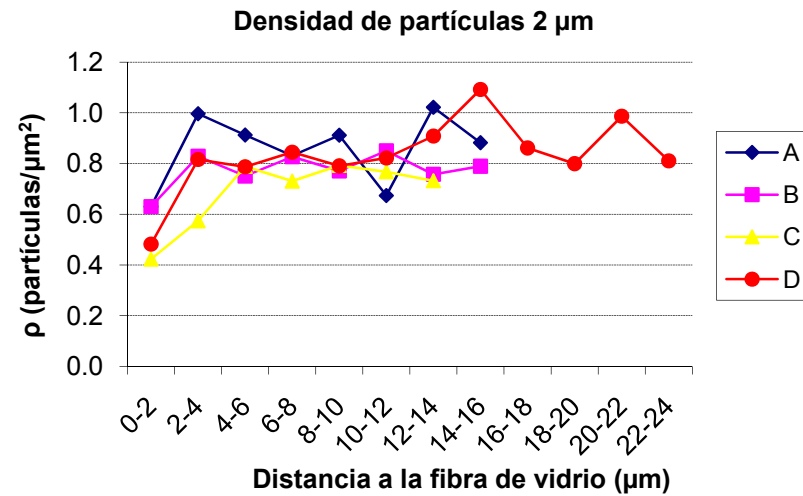


(c)

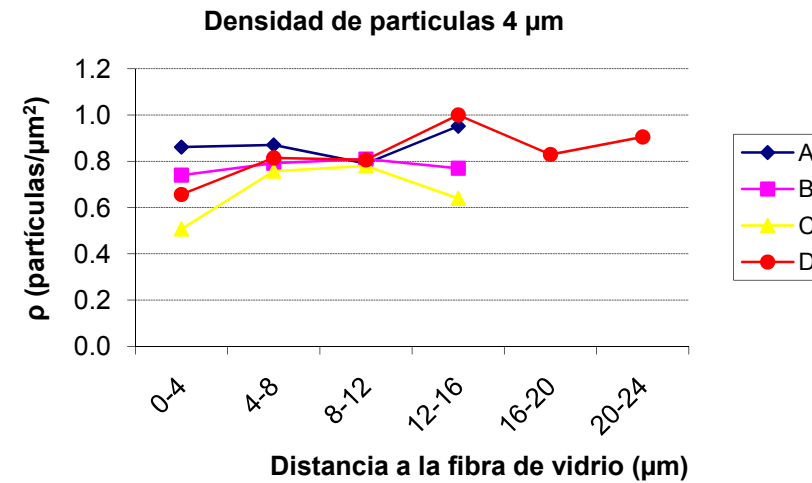


(d)

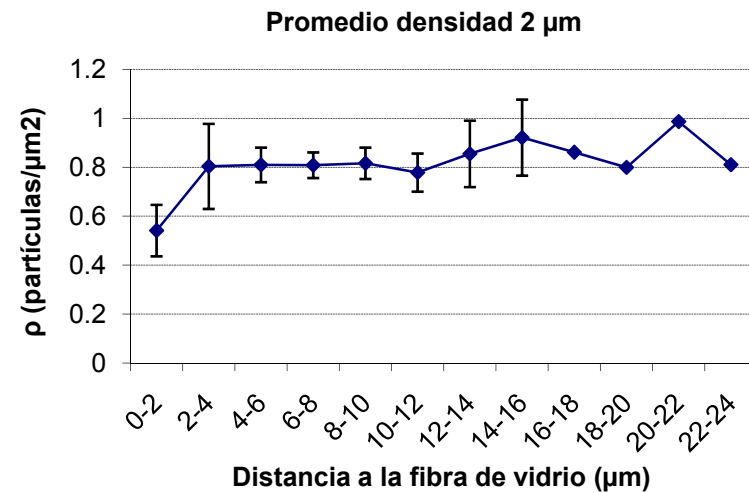
Figura 4.9. Representación de la densidad de partículas acumulada en función de la distancia a la superficie de la fibra en el sistema EP(PMMA-65)-F considerando: a) sectores de 2 μm ; b) sectores de 4 μm así como los valores promedios obtenidos (c y d, respectivamente).



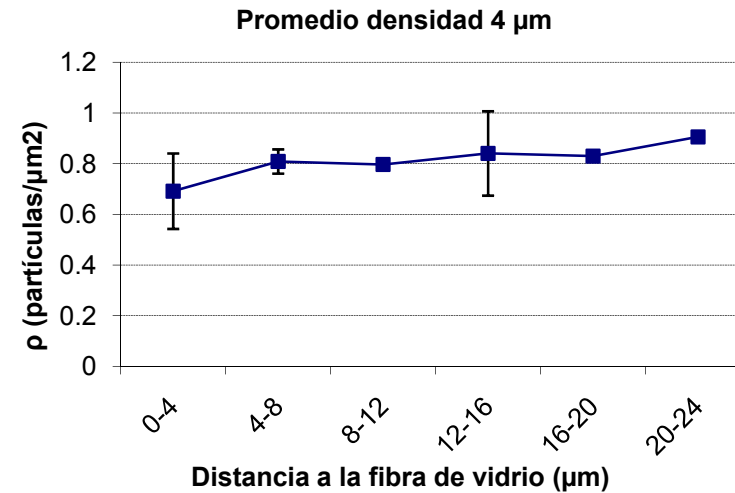
(a)



(b)

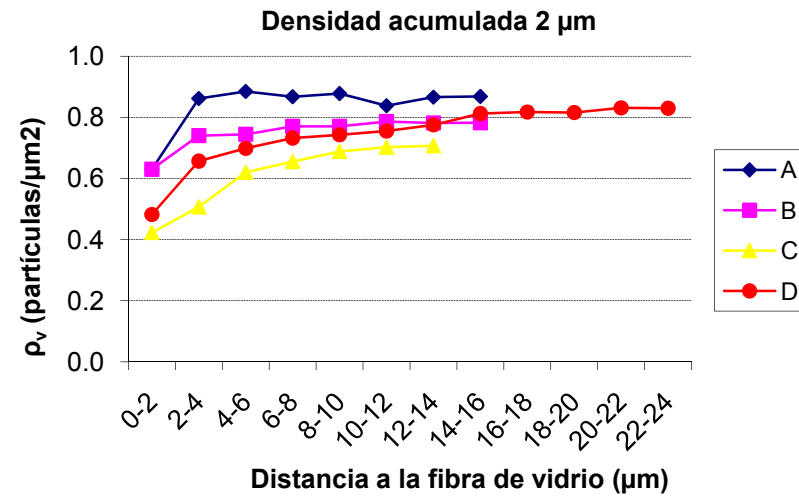


(c)

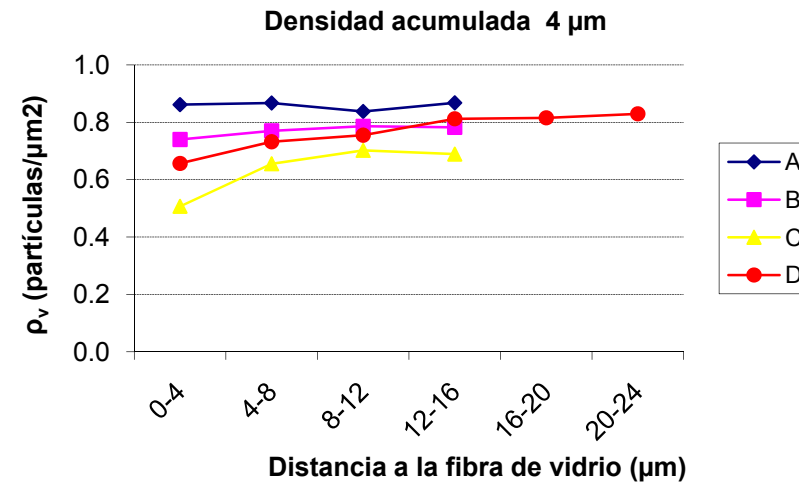


(d)

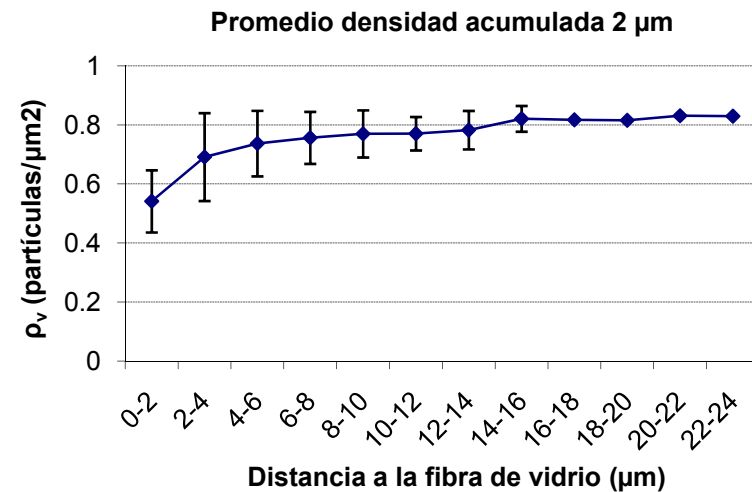
Figura 4.10. Representación de la densidad de partículas en función de la distancia a la superficie de la fibra en el sistema EP(PMMA-76)-F considerando: a) sectores de 2 μm ; b) sectores de 4 μm así como los valores promedios obtenidos (c y d, respectivamente).



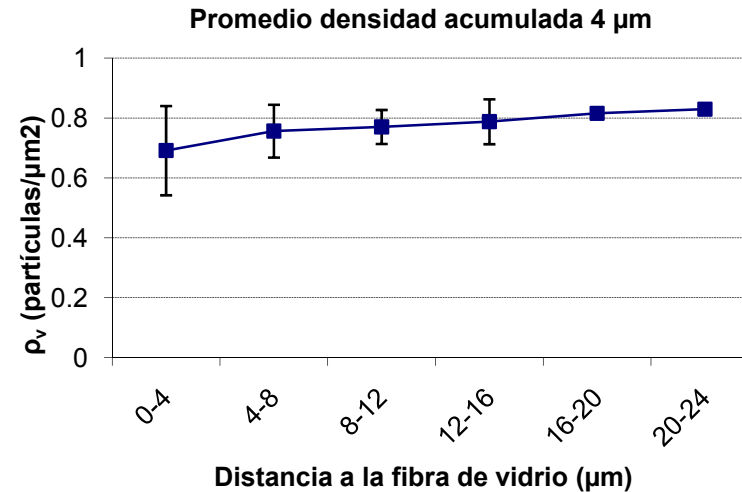
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.11. Representación de la densidad acumulada de partículas en función de la distancia a la superficie de la fibra en el sistema EP(PMMA-76)-F considerando: a) sectores de 2 μm ; b) sectores de 4 μm así como los valores promedios obtenidos (c y d, respectivamente).

Para ver la evolución de la densidad de partículas respecto a la distancia a la fibra de vidrio se han modelizado mediante análisis de regresión no lineal los datos de las distintas microfotografías estudiadas a una función exponencial de ecuación:

$$y = b(1 - e^{-kx}) \quad (4.2)$$

Siendo:

y: densidad de partículas.

b: límite asintótico de la curva exponencial. Se correspondería con la densidad (partículas/ μm^2) de los dominios de termoplástico en la matriz polimérica no influenciada por la presencia de la fibra de vidrio.

k: tasa de variación ($1/\mu\text{m}$) de la densidad de dominios de termoplástico con respecto a la distancia a la fibra de vidrio.

x: distancia (μm) a la fibra de vidrio, que vendría dada por la diferencia entre el radio del sector considerado R y el radio de la fibra de vidrio R_f .

En este sentido se ha considerado la densidad de partículas o densidad acumulada de los distintos sectores de 2 micrómetros representativa del promedio de la distancia a la fibra de vidrio de cada sector.

A partir de esta densidad de partículas se ha efectuado su integración para obtener una función promedio de la densidad acumulada de partículas respecto a la distancia a la fibra de vidrio. La obtención de dicha función se muestra a continuación:

$$\frac{dn}{dS} = b(1 - e^{-k(R-R_f)})$$

$$dn = b(1 - e^{-k(R-R_f)}) \cdot dS$$

$$S = \frac{\pi\alpha}{360} 2RdR$$

$$dn = \frac{\pi\alpha}{360} b \cdot RdR - \frac{\pi\alpha}{360} b \cdot e^{kR_f} \cdot Re^{-kR}$$

$$n = \int_{R_f}^R \frac{\pi\alpha}{360} b \cdot R dR - \frac{2\pi\alpha}{360} b \cdot e^{kR_f} \cdot \int_{R_f}^R R e^{-kR}$$

$$n = \frac{2\pi\alpha}{360} b \cdot \frac{(R^2 - R_f^2)}{2} + \frac{2\pi\alpha}{360} b \cdot e^{kR_f} \cdot \left(\frac{R e^{-kR}}{c} - \frac{R_f e^{-kR_f}}{c} \right) + \frac{2\pi\alpha}{360} b \cdot e^{kR_f} \cdot \left(\frac{e^{-kR}}{c^2} - \frac{e^{-kR_f}}{c^2} \right)$$

Dividiendo ahora el “n” calculado a partir de la integración entre el área “S” resulta la densidad acumulada y_a :

$$y_a = b \left(\frac{1}{2} (R^2 - R_f^2) + \frac{e^{kR_f}}{c} (R \cdot e^{-kR} - R_f \cdot e^{-kR_f}) + \frac{e^{kR_f}}{c^2} (R \cdot e^{-kR} - R_f \cdot e^{-kR_f}) \right) \quad (4.3)$$

Para determinar la influencia del peso molecular del termoplástico PMMA sobre la densidad y la densidad acumulada de partículas se ha realizado un análisis de varianza unifactorial (peso molecular de PMMA) para los diferentes parámetros de las curvas modelizadas según el modelo:

$$Y_i = \mu + P_i + \varepsilon_i$$

Siendo:

Y_i = Variable de respuesta de interés. En nuestro caso la densidad o densidad acumulada de dominios de PMMA

μ = Promedio general de la población sobre la cual se está trabajando

P_i = Es la variación que se atribuye a los niveles del factor que se está evaluando (masa molecular de PMMA)

ε_i = Error experimental. Es la variación debida a los factores no controlados.

Así mismo, para determinar la distancia a la fibra de vidrio en que se estabiliza la densidad de partículas y la densidad acumulada se ha estudiado la evolución de ambos parámetros respecto a la distancia a la fibra de vidrio mediante análisis de regresión conocido habitualmente por su término en inglés “*broken line*”. En su forma más simple en este tipo de regresión lineal, figura 4.12, se ajusta la nube de puntos a dos líneas rectas que se cortan en un punto que es el denominado punto de ruptura, una de las líneas tiene una pendiente ascendente o descendente para valores de la variable independiente menores que el del punto de ruptura y la otra es una línea horizontal para valores de la variable independiente mayores que el del punto de ruptura. El punto de cambio de pendiente indicaría la distancia a la fibra de vidrio a partir de la cual la variable considerada se hace constante.

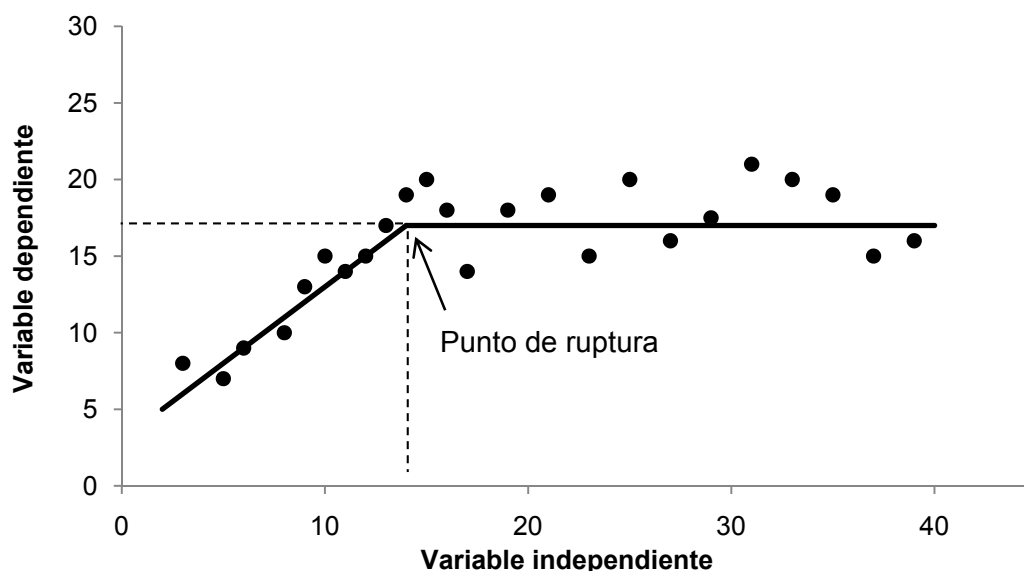


Figura 4.12. Ejemplo de regresión *broken line*.

Los parámetros que determinan la regresión “*broken line*” son:

L: Valor de la variable dependiente para valores de la variable independiente mayores que el punto de ruptura R (partículas/ μm^2).

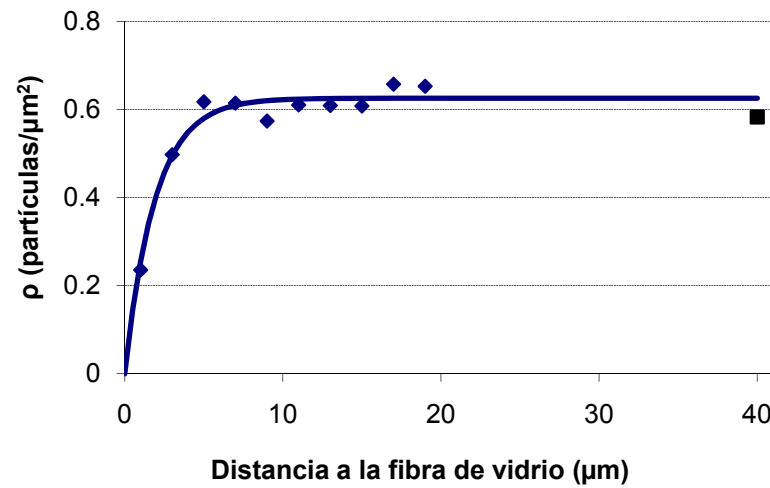
R: Valor de la variable independiente para el punto de ruptura (μm).

U: Pendiente de la recta para valores de la variable independiente menores que R ((partículas/ μm^2)/ μm).

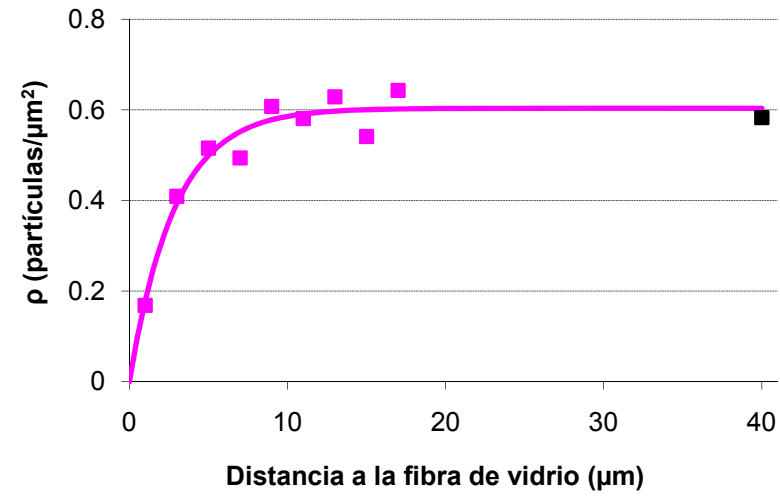
R^2 : Coeficiente de determinación de la regresión. Mide la proporción de variabilidad total de la variable dependiente respecto a su media que es explicada por el modelo de regresión.

Todos los análisis estadísticos fueron realizados mediante el software estadístico SAS para Windows, versión 8 (SAS Institute Inc, North Caroline, USA). Tanto las modelizaciones de la densidad y densidad acumulada como las regresiones *broken line* se realizaron mediante regresión no lineal con el procedimiento NLIN, en el que las estimaciones de los parámetros de cada modelo se efectúan por ajuste de mínimos cuadrados. El efecto del peso molecular del PMMA sobre los parámetros de las modelizaciones se estudió mediante análisis de varianza por el procedimiento GLM de SAS. Las diferencias entre los distintos sistemas se estudiaron mediante el test de Student-Newman-Keuls.

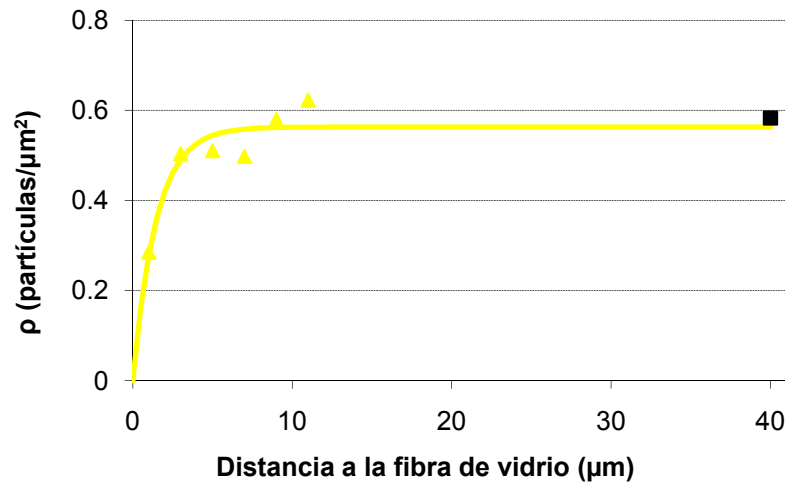
Los resultados de las modelizaciones para todas las microfotografías analizadas de cada sistema se muestran en las figuras 4.13-4.18 y los valores obtenidos para los parámetros de cada una de ellas se exponen en la tabla 4.2. Los resultados del análisis de varianza de los parámetros de las modelizaciones se exponen en la tabla 4.3.



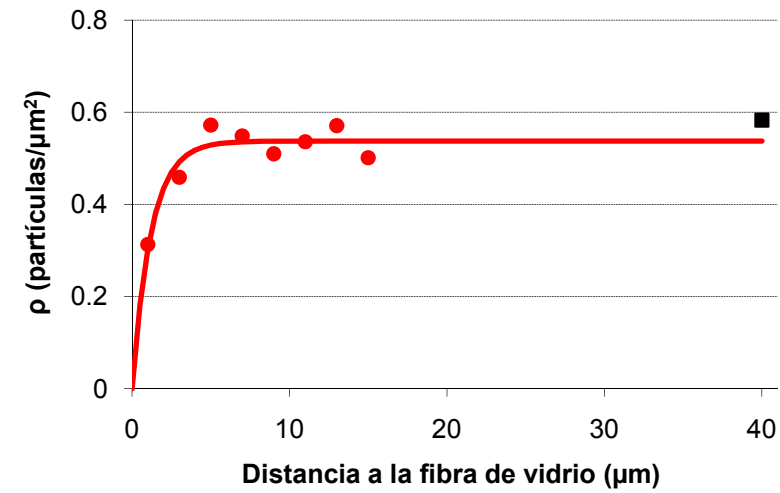
(a)



(b)

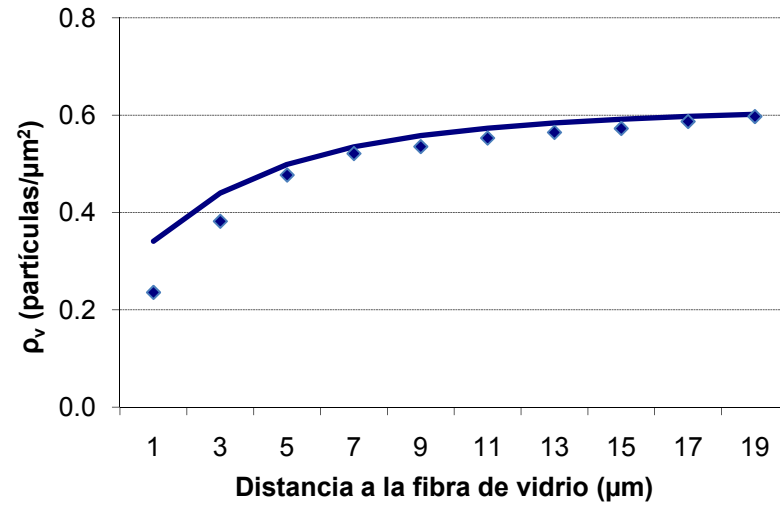


(c)

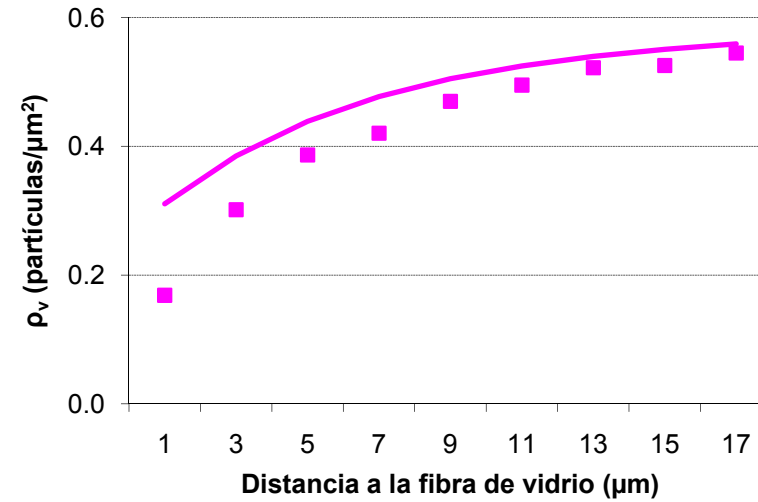


(d)

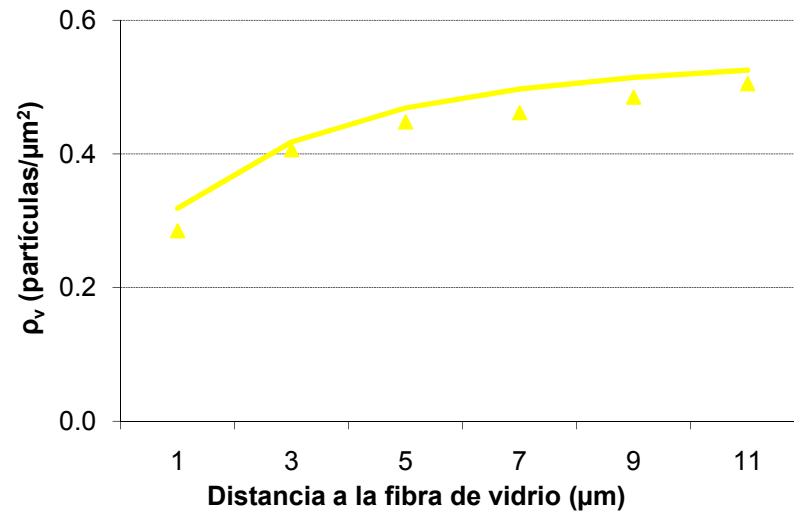
Figura 4.13. Modelización de la variación de la densidad de partículas (dominios de PMMA) en función de la distancia a la superficie de la fibra para el sistema EP(PMMA-34)-F.



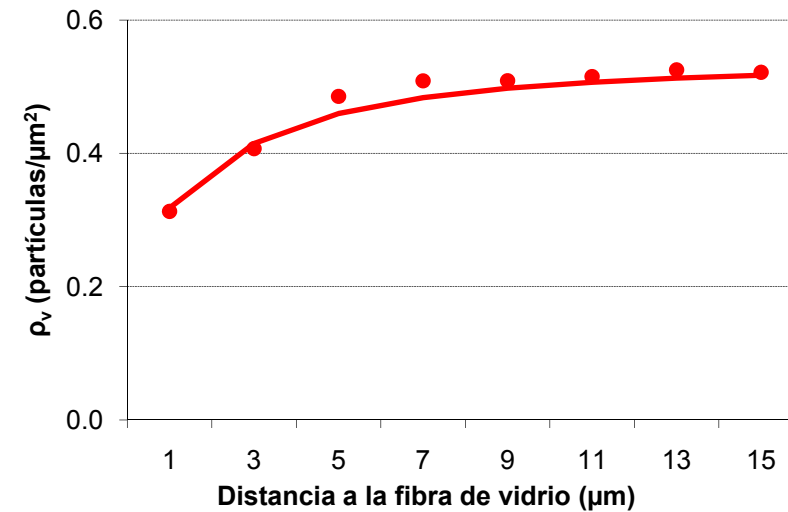
(a)



(b)

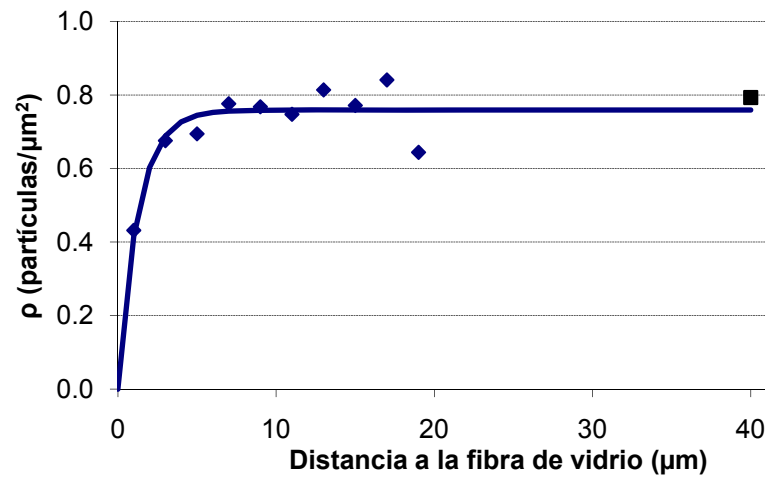


(c)

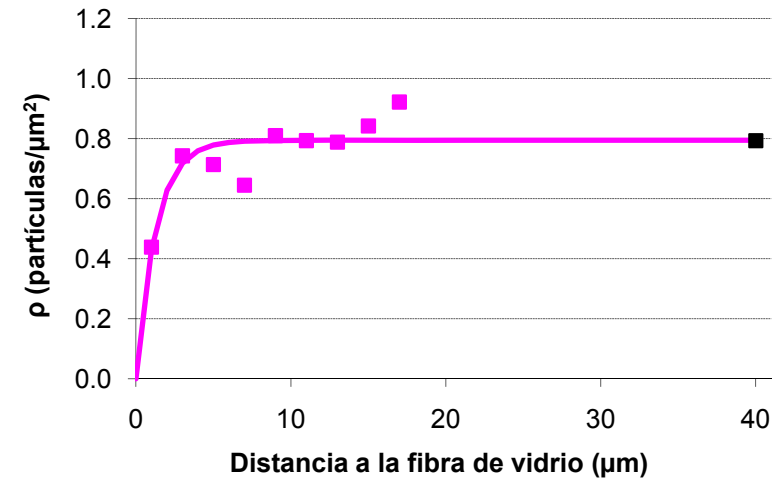


(d)

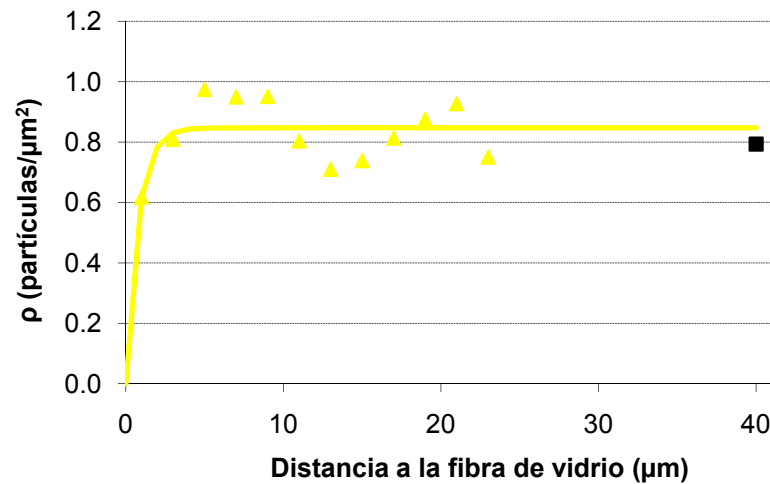
Figura 4.14. Modelización de la variación de la densidad acumulada de partículas (dominios de PMMA) en función de la distancia a la superficie de la fibra para el sistema EP(PMMA-34)-F.



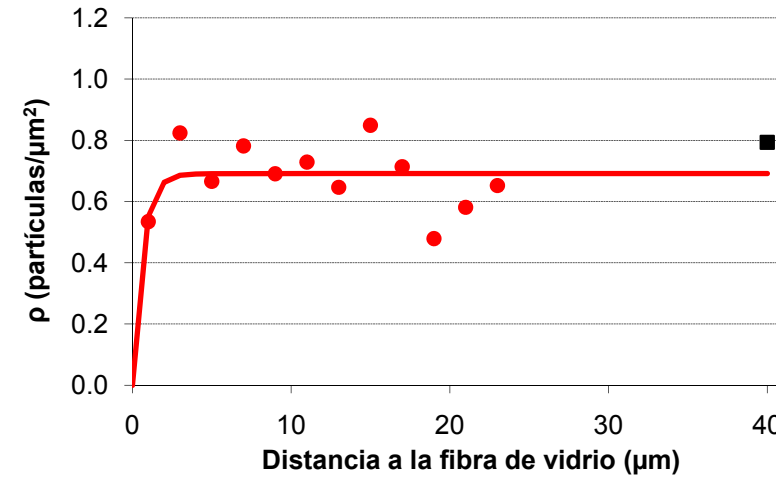
(a)



(b)

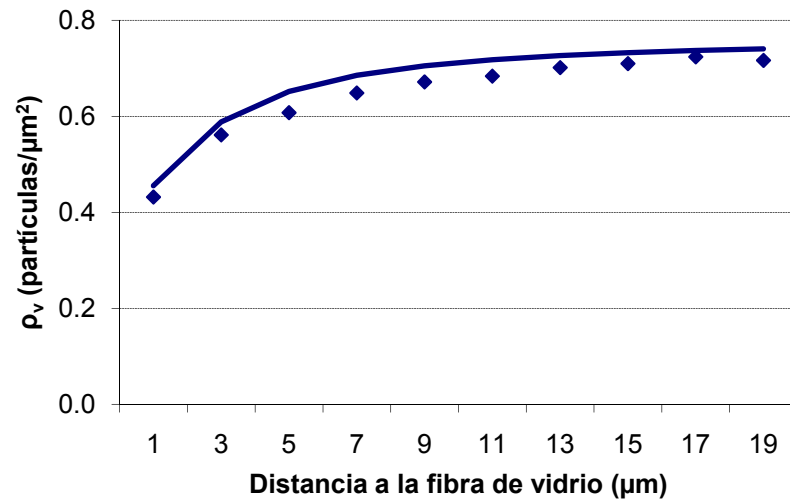


(c)

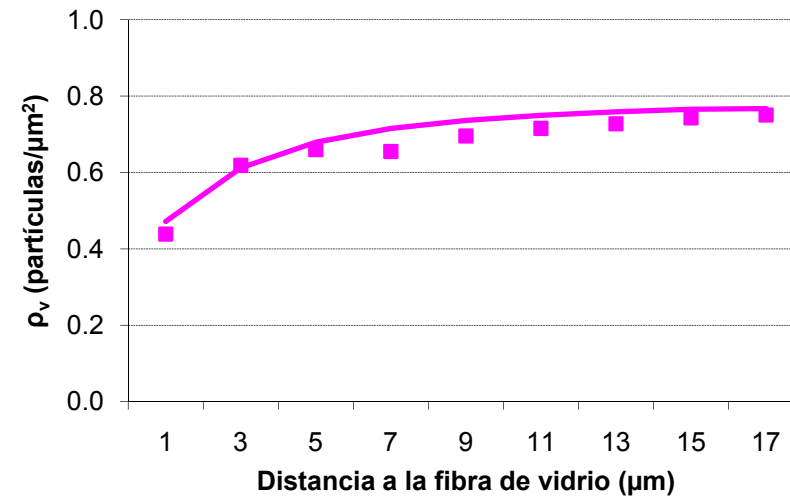


(d)

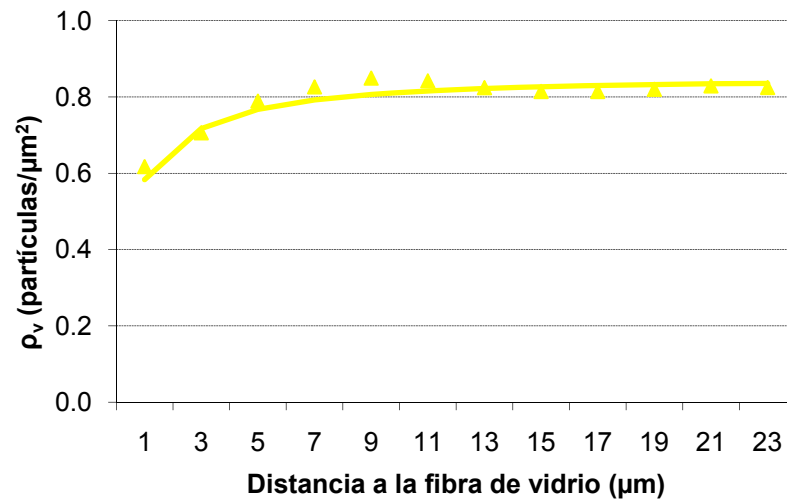
Figura 4.15. Modelización de la variación de la densidad de partículas (dominios de PMMA) en función de la distancia a la superficie de la fibra para el sistema EP(PMMA-65)-F.



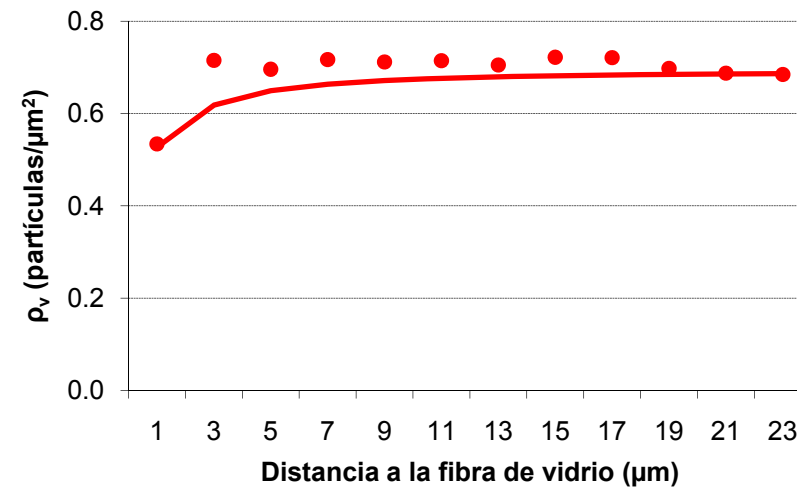
(a)



(b)

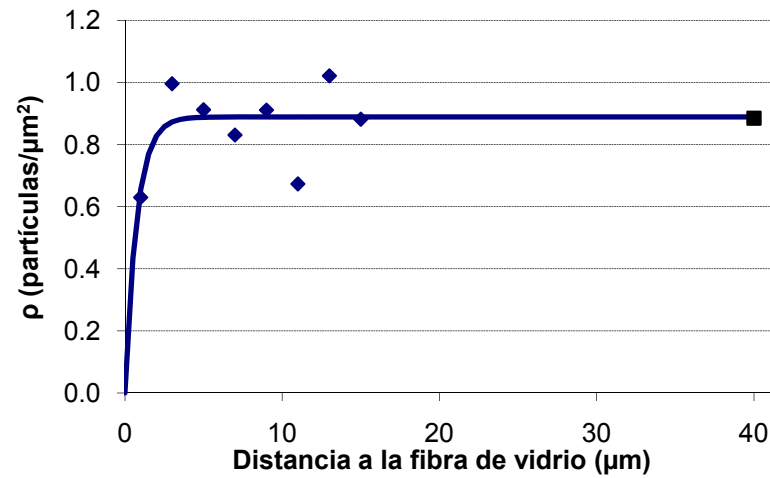


(c)

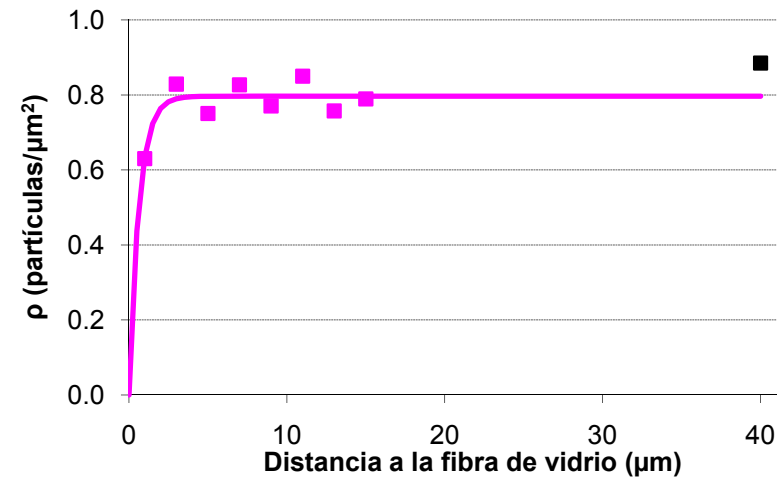


(d)

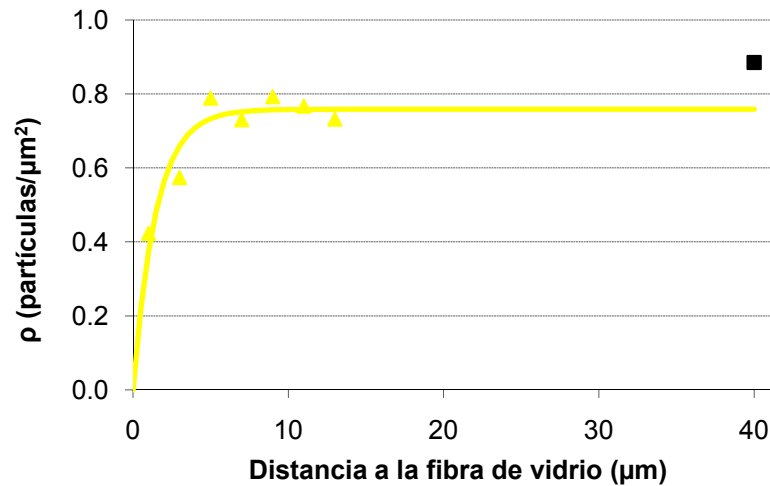
Figura 4.16. Modelización de la variación de la densidad acumulada de partículas (dominios de PMMA) en función de la distancia a la superficie de la fibra para el sistema EP(PMMA-65)-F.



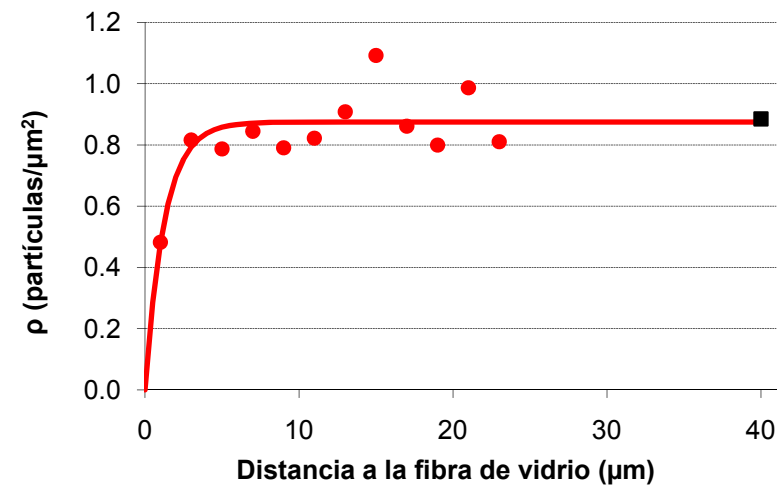
(a)



(b)

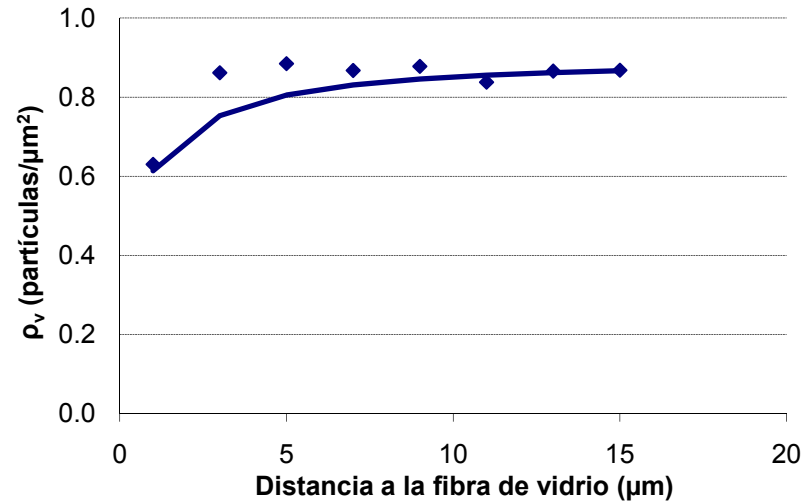


(c)

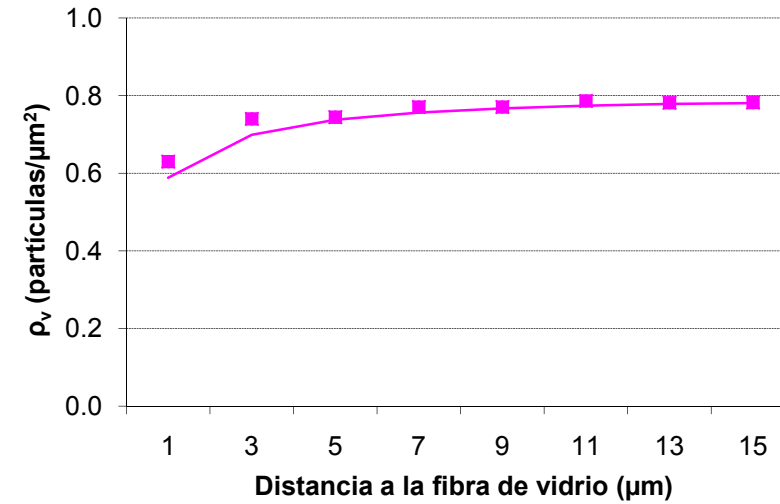


(d)

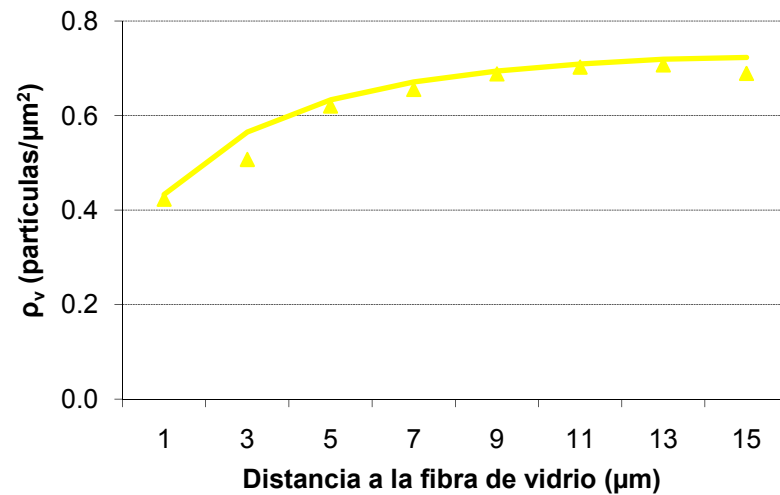
Figura 4.17. Modelización de la variación de la densidad de partículas (dominios de PMMA) en función de la distancia a la superficie de la fibra para el sistema EP(PMMA-76)-F.



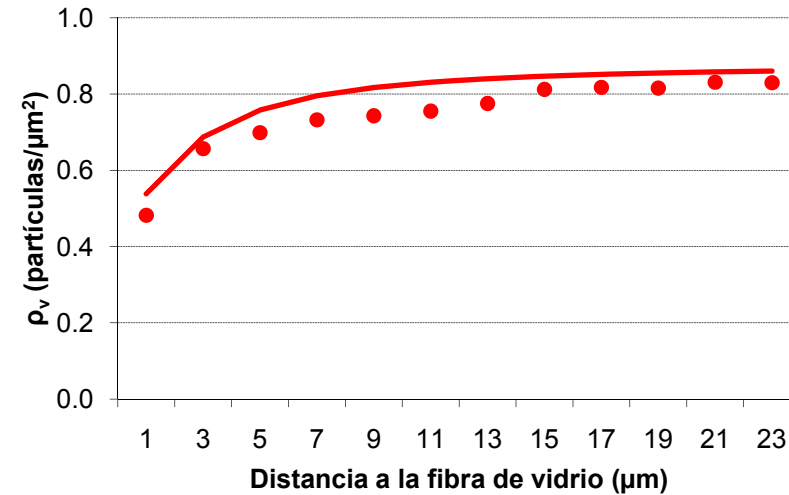
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.18. Modelización de la variación de la densidad acumulada de partículas (dominios de PMMA) en función de la distancia a la superficie de la fibra para el sistema EP(PMMA-76)-F.

Tabla 4.2. Parámetros de las modelizaciones de la densidad de partículas en las microfotografías analizadas¹.

Muestra		b (partículas/ μm^2)	k(μm^{-1})
EP(PMMA-34)-F	A	0.626 ± 0.026	0.523 ± 0.126
	B	0.604 ± 0.049	0.351 ± 0.123
	C	0.563 ± 0.072	0.682 ± 0.428
	D	0.537 ± 0.033	0.825 ± 0.323
EP(PMMA-65)-F	A	0.759 ± 0.048	0.791 ± 0.351
	B	0.795 ± 0.073	0.780 ± 0.475
	C	0.847 ± 0.065	1.30 ± 0.92
	D	0.691 ± 0.073	1.60 ± 0.80
EP(PMMA-76)-F	A	0.889 ± 0.113	1.34 ± 1.30
	B	0.797 ± 0.038	1.59 ± 0.64
	C	0.759 ± 0.069	0.679 ± 0.331
	D	0.875 ± 0.067	0.791 ± 0.468

¹ Valor estimado \pm error estándar (95%)

El límite asintótico b de la curva exponencial fue mayor para los sistemas EP(PMMA-65)-F y EP(PMMA-76)-F con respecto al sistema EP(PMMA-34)-F ($P < 0.05$) (Figura 4.19 (a)). No se observaron diferencias entre los sistemas EP(PMMA-65)-F y EP(PMMA-76)-F lo cual es lógico dado el similar peso molecular del PMMA de ambos sistemas.

Tabla 4.3. Efecto del peso molecular del termoplástico PMMA sobre los parámetros de las modelizaciones en la distribución de dominios en la matriz epoxi (Véase anexo I)

Parámetro	Sistema				P
	EP(PMMA-34)-F	EP(PMMA-65)-F	EP(PMMA-76)-F	ESM ¹	
b (partículas/ μm^2)	0.582 ^a	0.773 ^b	0.830 ^b	0.029	<0.001
k (μm^{-1})	0.595	1.12	1.10	0.181	0.122

^{a, b} Medias con distinto superíndice en la misma fila difieren a $P < 0.05$

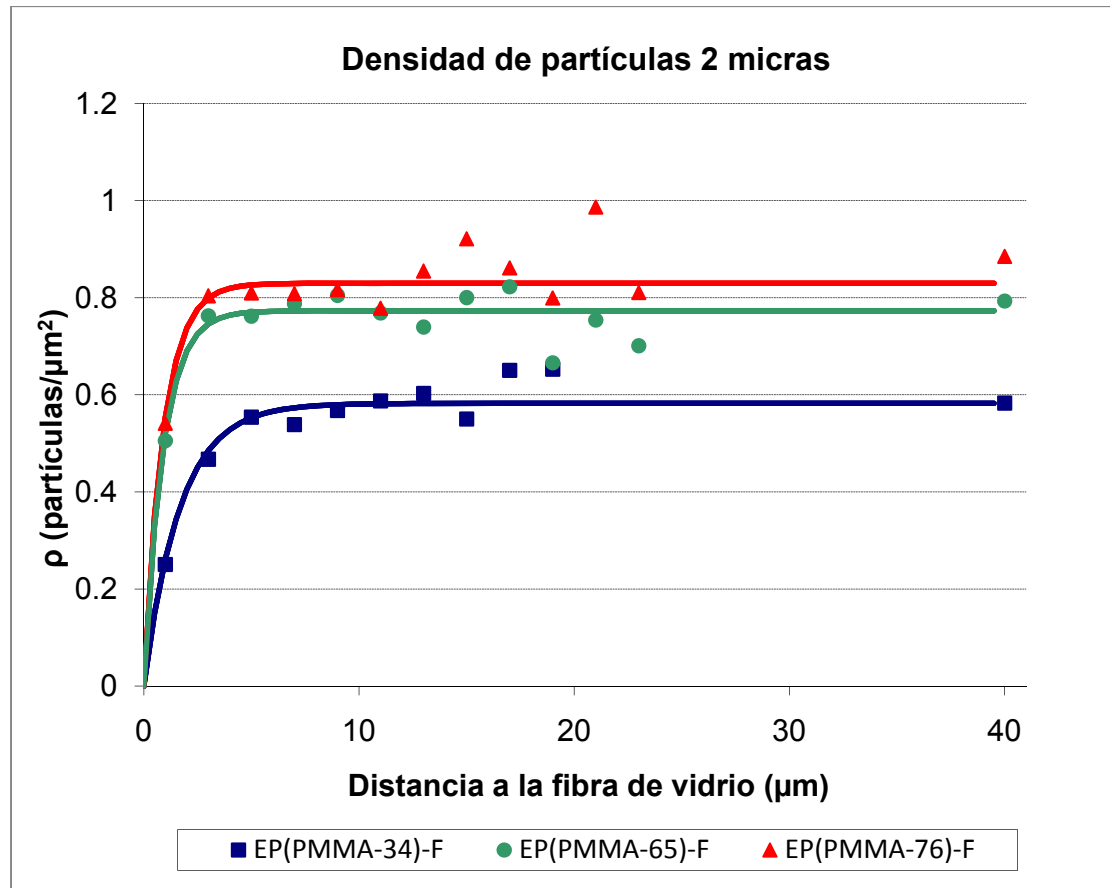
¹ ESM: Error estándar de la media.

En todos los sistemas este límite asintótico tiende al valor de la densidad de partículas de las matrices poliméricas sin fibras de vidrio de refuerzo. En el trabajo de Olmos y González 2007 [7] en el que también emplean PMMA de peso molecular

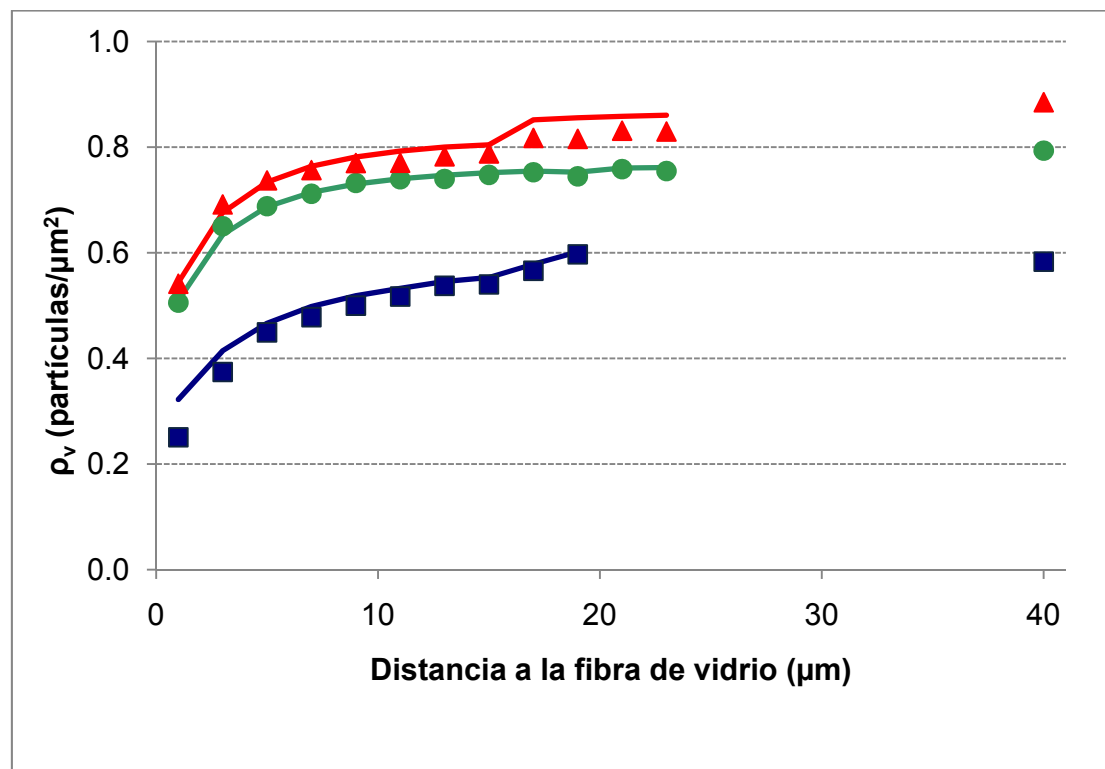
76000 pero añadido al 2% en peso la densidad de partículas que obtuvieron fue menor lo cual se puede justificar por el menor contenido en PMMA que emplearon.

Por lo que respecta a la evolución de la densidad de partículas respecto a la distancia a la fibra de vidrio, que viene dado por el valor del parámetro k , se observa que los sistemas con PMMA de mayor peso molecular, EP(PMMA-65)-F y EP(PMMA-76)-F, alcanzan con mayor rapidez un valor estable respecto al sistema EP(PMMA-34)-F aunque en este caso las diferencias son solo numéricas ($P>0.1$). Si no se han obtenido diferencias significativas en este caso es debido al gran rango de variación que se ha observado en las microfotografías analizadas para cada sistema como muestra el elevado SEM obtenido (tabla 4.3). En el trabajo antes mencionado [7] el aumento en la densidad de partículas con respecto a la distancia a la fibra de vidrio fue mucho menor no alcanzándose un valor estable en los 20 micrómetros de distancia a la fibra de vidrio que estudiaron.

En cuanto a la densidad acumulada (Figura 4.19 (b)) se aprecia que el aumento de este parámetro al aumentar la distancia respecto a la fibra de vidrio se produce de una forma más lenta y por tanto el límite asintótico se alcanza a una distancia mayor. El aparente incremento en los sistemas EP(PMMA-34)-F y EP(PMMA-76) para los sectores más alejados de la fibra de vidrio puede ser debido a que para esas distancias se contó con solo una o dos microfotografías analizadas.



(a) Densidad de partículas calculada a partir de sectores de 2 micrómetros



(b) Densidad acumulada de partículas para los datos representados en (a) 2 micrómetros

Figura 4.19 Comparación de las modelizaciones realizadas para los distintos sistemas epoxi modificados: EP(PMMA-34)-F, EP(PMMA-65)-F y EP(PMMA-76)-F.

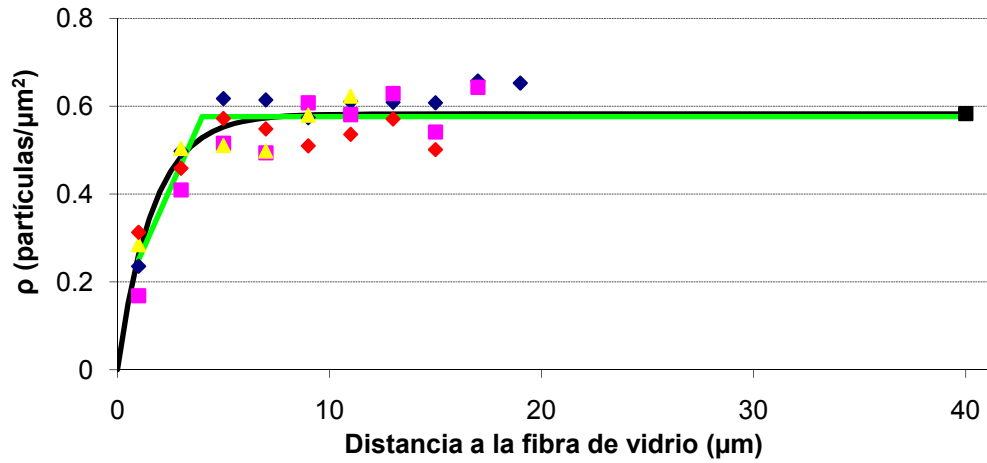
Los parámetros resultantes de las regresiones “broken line” se muestran en la tabla 4.3. Confirman los resultados ya vistos en las modelizaciones. Tanto la densidad como la densidad acumulada alcanzan valores constantes iguales a los mostrados en las modelizaciones exponenciales para cada sistema y muy similares a los obtenidos para la densidad de partículas de los sistemas sin fibras de vidrio de refuerzo.

Tabla 4.3. Parámetros de las ecuaciones de las modelizaciones y de las regresiones *broken line* (véase anexo II).

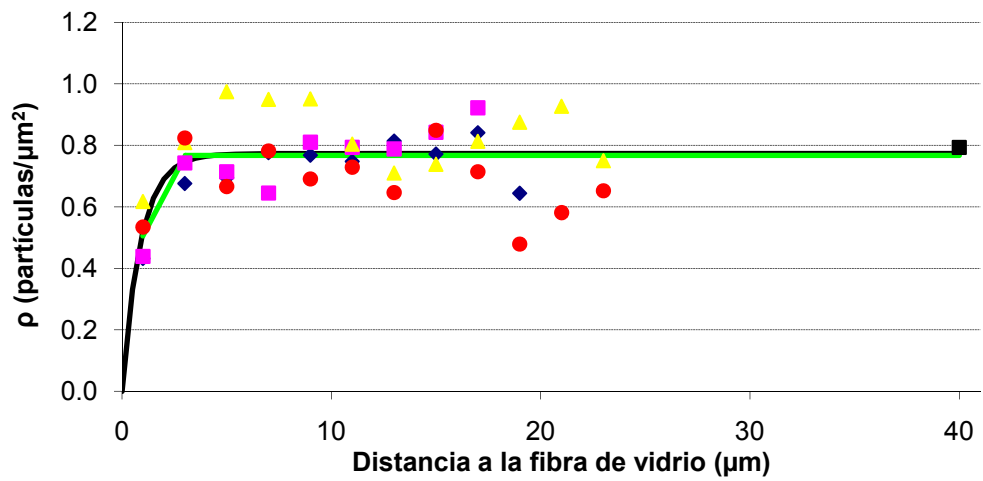
		L	R	U	R ²
Densidad	EP(PMMA-34)-F	0.576 ± 0.010	4.00 ± 0.39	0.108 ± 0.018	0.824
	EP(PMMA-65)-F	0.767 ± 0.018	3.03 ± 0.44	0.129 ± 0.037	0.358
	EP(PMMA-76)-F	0.833 ± 0.020	3.22 ± 0.47	0.131 ± 0.037	0.459
Densidad acumulada	EP(PMMA-34)-F	0.541 ± 0.013	9.33 ± 0.76	0.030 ± 0.004	0.811
	EP(PMMA-65)-F	0.756 ± 0.012	7.61 ± 0.92	0.034 ± 0.007	0.478
	EP(PMMA-76)-F	0.786 ± 0.018	5.64 ± 1.01	0.049 ± 0.015	0.619

L: valor de la variable dependiente para valores de la variable independiente mayores que R (partículas/μm²); R: Valor de la variable independiente para el punto de ruptura (μm); U: pendiente de la recta para valores de la variable independiente menores que R ((partículas/μm²)/ μm)

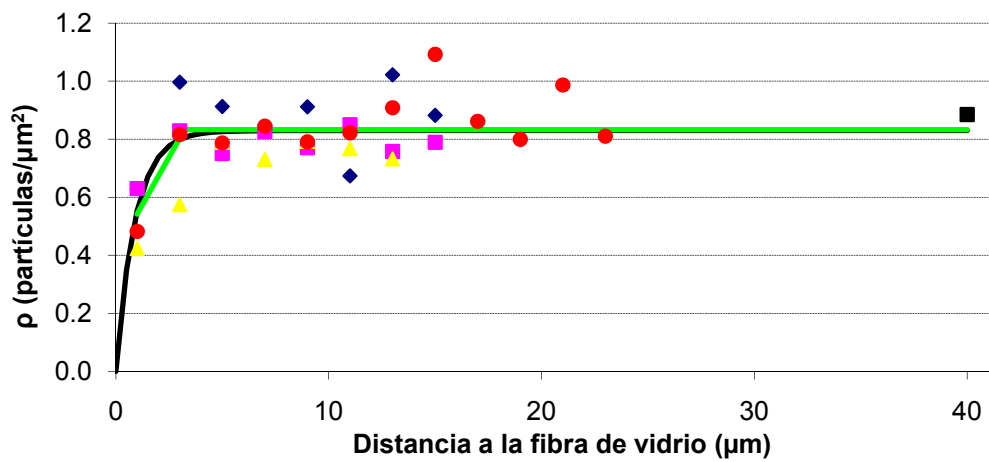
No hay diferencias entre los sistemas EP(PMMA-65)-F y EP(PMMA-76)-F pero estos muestran valores de ambos parámetros superiores al sistema EP(PMMA-34)-F. Las pendientes de las regresiones igualmente confirman los resultados ya vistos para la tasa de variación de las densidades respecto a la distancia a la fibra de vidrio siendo mayores en los sistemas EP(PMMA-65)-F y EP(PMMA-76)-F respecto al sistema EP(PMMA-34)-F (Figuras 4.20-4.21). Finalmente, el punto de cambio de pendiente permite estimar a qué distancia de la fibra de vidrio se hacen constantes las densidades de partículas. Los resultados indican que en el caso de la densidad de partículas se alcanza rápidamente un valor constante siendo ligeramente superior para el sistema EP(PMMA-34)-F que se alcanza a los 4 micrómetros mientras que para los otros dos sistemas se alcanzaría entorno a los 3 micrómetros lo que concuerda con lo visto para las tasas de variación de las modelizaciones exponenciales. En el caso de la densidad acumulada las regresiones muestran que la distancia a la que se estabiliza es mucho mayor siendo de 9.3, 5.6 y 7.6 micrómetros para los sistemas EP(PMMA-34)-F, EP(PMMA-65)-F y PMMA75-F respectivamente. También, el valor constante es ligeramente inferior al obtenido para la densidad de partículas para todos los casos, lo que puede ser indicativo que para que este parámetro alcance un valor estable sea preciso ir a distancias mayores de las consideradas.



(a) Sistema EP(PMMA-34)-F

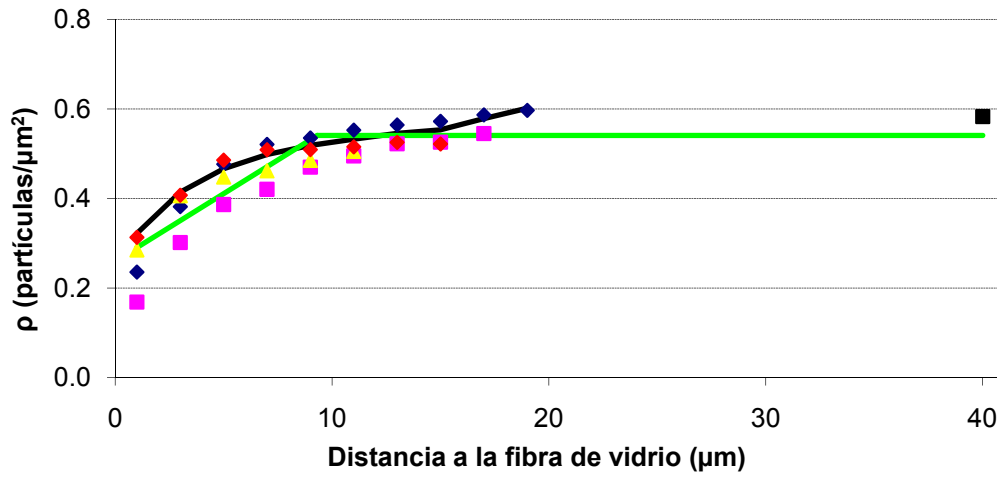


(b) Sistema EP(PMMA-65)-F

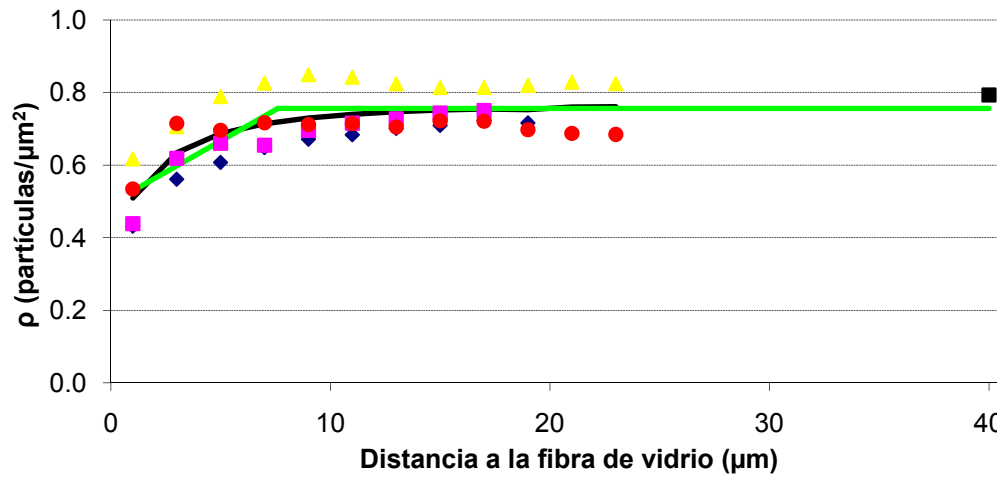


(c) Sistema EP(PMMA-76)-F

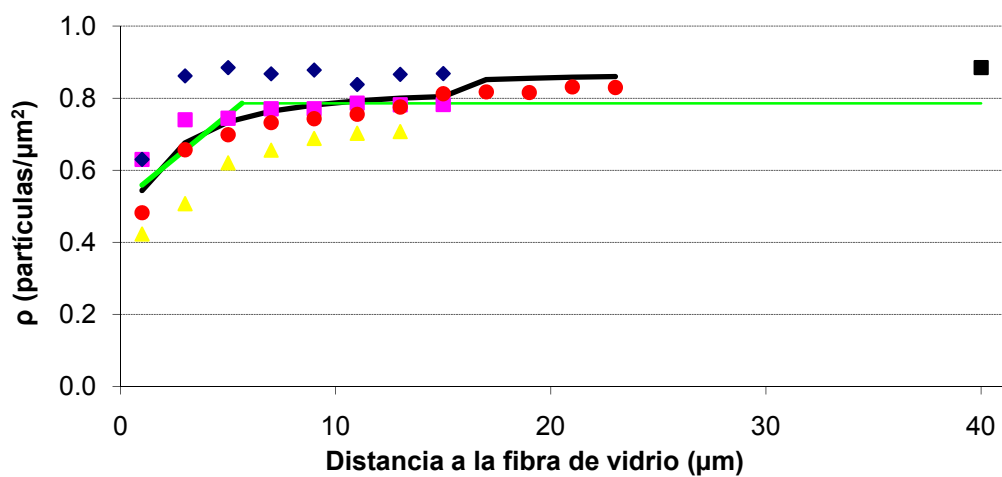
Figura 4.20. Regresiones *broken line* para densidad de partículas.



(a) Sistema EP(PMMA-34)-F



(b) Sistema EP(PMMA-65)-F



(c) Sistema EP(PMMA-76)-F

Figura 4.21. Regresiones *broken line* para densidad acumulada de partículas.

Referencias

- [1] González-Benito J, Esteban I. Morphologic and kinetic study of an epoxy-poly(ethyleneoxide) system. The fluorescence to predict miscibility. *Colloid and Polymer Science* 2005;283(5):559-569.
- [2] Poncet S, Boiteux G, Pascault JP, Sautereau H, Seytre G, Rogozinski J, Kranbuchi D. Monitoring phase separation and reaction advancement in situ in thermoplastic/epoxy blends. *Polymer* 1999;40(24):6811-6820.
- [3] Ritzenthaler S, Girard-Reydet E, Pascault JP. Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly(methyl methacrylate) and epoxy networks. *Polymer* 2000;41(16):6375-6386.
- [4] Olmos D, González-Benito J. Cure process and reaction-induced phase separation in a diepoxy–diamine/PMMA blend. Monitoring by steady-state fluorescence and FT-IR (near and medium range) *Colloid and Polymer Science* 2006;284:654-667.
- [5] González-Benito J, Baselga J, Aznar AJ. Microstructural and wettability study of surface pretreated glass fibres *Journal of Materials Processing Technology* 1999;92-93:129-134.
- [6] González-Benito J. The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging- *Journal of Colloid and Interface Science* 2003;267(2):267:326-332.
- [7] Olmos D, González-Benito J. Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxi-thermoplastic polymer composites. *European Polymer Journal* 2007;43:1487-1500.

Capítulo 5. Conclusiones

5. Resumen y conclusiones.

5.1. Resumen.

- En este trabajo se ha estudiado el efecto de la masa molecular de un polímero termoplástico empleado como agente modificador de tenacidad de una matriz polimérica de tipo epoxi en la morfología final tanto de la propia matriz como de las interfases matriz/refuerzo generadas en materiales compuestos.
- Se prepararon materiales compuestos de matriz epoxi modificada con un 5% en peso de polimetacrilato de metilo (PMMA y reforzadas con un 5 % en peso de fibras de vidrio. Los materiales compuestos preparados se diferenciaron únicamente en la masa molecular del polímero termoplástico que fueron de 34000, 65000, 76000 y 360000 g/mol.
- Se estudió la evolución del curado de las distintas matrices epoxi modificadas mediante espectroscopía infrarroja con el fin de optimizar el ciclo de curado de los materiales objeto de estudio
- Se estudiaron las morfologías generadas en las distintas matrices epoxi modificadas y en los materiales compuestos mediante microscopia electrónica de barrido.
- Se analizó la distribución de los dominios ricos en PMMA en la interfase matriz/refuerzo de los diferentes materiales compuestos. Se modelizó la densidad de partículas respecto a la distancia a la fibra de vidrio mediante una función exponencial.
- Se analizaron las diferencias en la distribución de los dominios ricos en termoplástico de las diferentes matrices epoxi mediante análisis de varianza unifactorial (masa molecular del termoplástico) de los parámetros de las modelizaciones y mediante regresiones “*broken line*”.

5.2. Conclusiones.

Basándonos en lo expuesto hasta el momento, se puede concluir que:

- La evolución del curado en las matrices epoxi modificadas fue similar para todos los sistemas estudiados pero, tanto la velocidad a la que se produce la reacción de curado como, el grado final de conversión alcanzado en el curado fue inferior para el sistema sin termoplástico respecto al de los sistemas modificados con PMMA. Tras el post-curado en todos los sistemas la conversión fue completa.

- Las morfologías observadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para cada una de las matrices poliméricas estudiadas muestran que en todos los casos, salvo en el caso del sistema EP(PMMA-360), se observa una morfología similar: dominios ricos en PMMA con simetría aproximadamente esférica aumentando el tamaño al aumentar el peso molecular del termoplástico. En los tres sistemas de mas bajo peso molecular la morfología se corresponde con la que cabria esperar para sistemas en los que la fracción de termoplástico se encuentra por debajo de la composición crítica. En el caso del sistema EP(PMMA-360) la fracción en volumen de PMMA es superior a la composición crítica obteniéndose una morfología que parece evidenciar una inversión de fases.
- La morfología observada en la región más cercana a las fibras en los cuatro materiales compuestos estudiados es distinta a la de la matriz, observándose cambios en el tamaño, la forma y la distribución de los dominios ricos en polímero termoplástico. Este resultado sugiere que la naturaleza de la superficie del refuerzo modifica la estructura del sistema en la región interfacial.
- El estudio de la distribución de dominios de polímero termoplástico en función de la distancia a la superficie de la fibra de vidrio mostró una elevada variabilidad. Considerando el cálculo de la densidad acumulada la variabilidad se redujo apreciablemente. En todos los casos, la tendencia general que se apreció, fue la de un rápido incremento de la densidad de partículas hasta 4-6 micrómetros de la superficie de la fibra de vidrio, permaneciendo constante a distancias mayores. En el caso de la densidad acumulada de partículas el incremento de esta variable con la distancia a la fibra de vidrio es menor alcanzándose el límite asintótico a mayores distancias.
- El ajuste de las densidades de dominios de polímero termoplástico de los diferentes sistemas a una función exponencial no fue excesivamente bueno dada la variabilidad observada en los resultados de las distintas microfotografías analizadas para los diferentes sistemas. De igual modo sucedió para la densidad acumulada de estos dominios. Una posible alternativa para reducir esta elevada variabilidad sería la realización del análisis de un mayor número de muestras.
- El limite asintótico b de la curva exponencial fue mayor para los sistemas EP(PMMA-65)-F y EP(PMMA-76)-F con respecto al sistema EP(PMMA-34)-F. No se observaron diferencias entre los sistemas EP(PMMA-65)-F y EP(PMMA-76)-F para ambas variables lo cual es lógico dado el similar peso molecular del PMMA de ambos sistemas. En todos los casos el límite asintótico tendió al

valor de la densidad de dominios de polímero termoplástico de las matrices poliméricas sin fibras de vidrio de refuerzo.

- Por lo que respecta a la evolución de la densidad de dominios de polímero termoplástico respecto a la distancia a la fibra de vidrio, se observó que los sistemas con PMMA de mayor peso molecular, EP(PMMA-65)-F y EP(PMMA-76)-F, tienden a alcanzar con mayor rapidez un valor estable respecto al sistema EP(PMMA-34)-F.
- Los resultados de las regresiones “*broken line*” confirman los resultados de las modelizaciones exponenciales. Para la densidad de los dominios de polímero termoplástico se alcanza rápidamente un valor constante siendo ligeramente superior para el sistema EP(PMMA-34)-F (4 micrómetros) respecto a los otros sistemas (3 micrómetros). En el caso de la densidad acumulada las regresiones muestran que la distancia a la que se estabiliza es mucho mayor siendo de 9, 5.6 y 7.6 micrómetros para los sistemas EP(PMMA-34)-F, EP(PMMA-65)-F y EP(PMMA-76)-F respectivamente.

ANEXO I

Análisis de varianza parámetros modelización densidad partículas 2 μ m

18:29 Saturday, March 19, 2010

Obs	Parámetro	Sistema	Imagen	b	k
1	Dens	EP(PMMA-34)-F	A	0.6256	0.5230
2	Dens	EP(PMMA-34)-F	B	0.6036	0.3508
3	Dens	EP(PMMA-34)-F	C	0.5630	0.6823
4	Dens	EP(PMMA-34)-F	D	0.5374	0.8254
5	Dens	EP(PMMA-76)-F	A	0.8892	1.3380
6	Dens	EP(PMMA-76)-F	B	0.7967	1.5912
7	Dens	EP(PMMA-76)-F	C	0.7585	0.6794
8	Dens	EP(PMMA-76)-F	D	0.8748	0.7906
9	Dens	EP(PMMA-65)-F	A	0.7592	0.7905
10	Dens	EP(PMMA-65)-F	B	0.7947	0.7801
11	Dens	EP(PMMA-65)-F	C	0.8473	1.3010
12	Dens	EP(PMMA-65)-F	D	0.6912	1.5963

.....

Análisis de varianza para parámetros modelización densidad partículas 2 micras 2
18:29 Saturday, March 19, 2010

The GLM Procedure

Class Level Information

Class Levels Values

Sistema 3 EP(PMMA-34)-F EP(PMMA-76)-F EP(PMMA-65)-F

Number of observations 12

.....

Análisis de varianza para parámetros modelización densidad partículas 2 micras 3
18:29 Saturday, March 19, 2010

The GLM Procedure

Dependent Variable: b

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	2	0.13438419	0.06719209	20.62	0.0004
Error	9	0.02932272	0.00325808		
Corrected Total	11	0.16370691			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	b Mean
0.820883	7.835939	0.057080	0.728433

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
Sistema	2	0.13438419	0.06719209	20.62	0.0004

.....

Análisis de varianza para parámetros modelización densidad partículas 2 μm 4
18:29 Saturday, March 19, 2010

The GLM Procedure

Dependent Variable: k

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	2	0.70240816	0.35120408	2.68	0.1222
Error	9	1.17976488	0.13108499		
Corrected Total	11	1.88217304			

R-Square Coeff Var Root MSE k Mean
0.373190 38.62418 0.362057 0.937383

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
Sistema	2	0.70240816	0.35120408	2.68	0.1222

Análisis de varianza para parámetros modelización densidad partículas 2 μm 5
18:29 Saturday, March 19, 2005

The GLM Procedure

t Tests (LSD) for b

NOTE: This test controls the Type I comparisonwise error rate, not the experimentwise error

rate

Alpha 0.05
Error Degrees of Freedom 9
Error Mean Square 0.003258
Critical Value of t 2.26216
Least Significant Difference 0.0913

Means with the same letter are not significantly different.

t Grouping	Mean	N	Sistema
A	0.82980	4	EP(PMMA-76)-F
A			
A	0.77310	4	EP(PMMA-65)-F
B	0.58240	4	EP(PMMA-34)-F

.....

Análisis de varianza para parámetros modelización densidad partículas 2 μm 6
 18:29 Saturday, March 19, 2010

The GLM Procedure

t Tests (LSD) for k

NOTE: This test controls the Type I comparisonwise error rate, not the experimentwise error

rate

Alpha	0.05
Error Degrees of Freedom	9
Error Mean Square	0.131085
Critical Value of t	2.26216
Least Significant Difference	0.5791

Means with the same letter are not significantly different.

t Grouping	Mean	N	Sistema
A	1.1170	4	EP(PMMA-65)-F
A	1.0998	4	EP(PMMA-76)-F
A	0.5954	4	EP(PMMA-34)-F

Acrónimos:

b: Límite asintótico de la curva exponencial (partículas/ μm).

k: Tasa de variación ($1/\mu\text{m}$) de la densidad de dominios de termoplástico con respecto a la distancia a la fibra de vidrio.

GLM: Modelo lineal general.

DF: Grados de libertad.

F: Cociente entre la suma de cuadrados del modelo y la suma de cuadrados del error. Sigue una distribución de Fisher-Snedecor; determina la aceptación o rechazo de la hipótesis nula.

P: Nivel de significación del contraste, indica cual es el valor de significación más pequeño que nos hubiera permitido rechazar la hipótesis nula.

ANEXO II

Análisis “broken line” densidad y densidad acumulada partículas 2 µm

‘Broken line sistema EP(PMMA-34)-F para densidad’ 43
11:34 Sunday, March 20, 2010

The NLIN Procedure
Dependent Variable y
Method: Gauss-Newton

Iterative Phase				
Iter	L	U	R	Sum of Squares
0	1.0000	0.6000	10.0000	315.3
1	0.5971	-0.0353	10.0916	0.2139
2	0.5971	-0.0353	8.4425	0.1399
3	0.5902	-0.0476	6.3549	0.1188
4	0.5804	-0.0759	4.2930	0.1086
5	0.5761	-0.1084	3.8804	0.0830
6	0.5761	-0.1084	4.0042	0.0816

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	6
R	0
PPC	0
RPC(R)	0.031912
Object	0.017363
Objective	0.081592
Observations Read	74
Observations Used	33
Observations Missing	41

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	3	9.4229	3.1410	69.89	<.0001
Residual	30	0.0816	0.00272		
Uncorrected Total	33	9.5045			
Corrected Total	32	0.4617			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
L	0.5761	0.0104	0.5548	0.5974
U	-0.1084	0.0184	-0.1461	-0.0708
R	4.0042	0.3929	3.2018	4.8067

Approximate Correlation Matrix

	L	U	R
L	1.0000000	0.0000000	0.2448647
U	0.0000000	1.0000000	0.8675658
R	0.2448647	0.8675658	1.0000000

'Broken line sistema EP(PMMA-34)-F para densidad acumulada'

44

11:34 Sunday, March 20, 2010

The NLIN Procedure
 Dependent Variable y
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase				
Iter	L	U	R	Sum of Squares
0	1.0000	0.6000	10.0000	324.1
1	0.5406	-0.0301	10.0338	0.0741
2	0.5406	-0.0301	9.3265	0.0650

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	2
R	0
PPC	0
RPC(R)	0.070487
Object	0.122503
Objective	0.06501
Observations Read	74
Observations Used	33
Observations Missing	41

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	3	7.3106	2.4369	64.36	<.0001
Residual	30	0.0650	0.00217		
Uncorrected Total	33	7.3756			
Corrected Total	32	0.3440			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
L	0.5406	0.0129	0.5142	0.5670
U	-0.0301	0.00368	-0.0376	-0.0226
R	9.3265	0.7633	7.7677	10.8854

Approximate Correlation Matrix

	L	U	R
L	1.0000000	0.0000000	0.5615744
U	0.0000000	1.0000000	0.6925652
R	0.5615744	0.6925652	1.0000000

'Broken line sistema EP(PMMA-76)-F para densidad'

45

11:34 Sunday, March 20, 2010

The NLIN Procedure
 Dependent Variable y
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase				
Iter	L	U	R	Sum of Squares
0	1.0000	0.6000	10.0000	274.3
1	0.8502	-0.0277	10.0738	0.4903
2	0.8502	-0.0277	8.4028	0.4418
3	0.8431	-0.0403	5.6894	0.4184
4	0.8370	-0.0671	4.1603	0.3865
5	0.8350	-0.0992	3.2437	0.3707
6	0.8333	-0.1261	3.2205	0.3507
7	0.8330	-0.1311	3.2228	0.3501

8	0.8330	-0.1312	3.2228	0.3501
9	0.8330	-0.1312	3.2228	0.3501

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	9
Subiterations	1
Average Subiterations	0.111111
R	1.465E-8
PPC(U)	1.434E-8
RPC(U)	9.908E-6
Object	1.02E-10
Objective	0.350055
Observations Read	76
Observations Used	35
Observations Missing	41

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	3	22.4906	7.4969	13.56	<.0001
Residual	32	0.3501	0.0109		
Uncorrected Total	35	22.8406			
Corrected Total	34	0.6468			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
L	0.8330	0.0201	0.7920	0.8740
U	-0.1312	0.0370	-0.2066	-0.0559
R	3.2228	0.4708	2.2639	4.1818

Approximate Correlation Matrix

	L	U	R
L	1.0000000	0.0000000	0.3257875
U	0.0000000	1.0000000	0.7318801
R	0.3257875	0.7318801	1.0000000

'Broken line sistema EP(PMMA-76)-F densidad acumulada 46
11:34 Sunday, March 20, 2010

The NLIN Procedure
Dependent Variable y
Method: Gauss-Newton

Iterative Phase				Sum of Squares
Iter	L	U	R	
0	1.0000	1.0000	10.0000	731.3
1	0.7979	-0.0261	10.0318	0.2649
2	0.7979	-0.0261	8.7806	0.2421
3	0.7920	-0.0345	6.6853	0.2360
4	0.7858	-0.0489	5.2072	0.2332
5	0.7858	-0.0489	5.6415	0.2278

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method		Gauss-Newton			
Iterations		5			
R		0			
PPC		0			
RPC(R)		0.083416			
Object		0.023239			
Objective		0.227756			
Observations Read		76			
Observations Used		35			
Observations Missing		41			

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	3	19.4507	6.4836	14.63	<.0001
Residual	32	0.2278	0.00712		
Uncorrected Total	35	19.6784			
Corrected Total	34	0.4360			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
L	0.7858	0.0176	0.7499	0.8216
U	-0.0489	0.0149	-0.0793	-0.0185
R	5.6415	1.0127	3.5788	7.7043

Approximate Correlation Matrix

	L	U	R
L	1.0000000	-0.0000000	0.3550677
U	-0.0000000	1.0000000	0.7951647
R	0.3550677	0.7951647	1.0000000

'Broken line sistema EP(PMMA-65)-F par 47
11:34 Sunday, March 20, 2010

The NLIN Procedure
Dependent Variable y
Method: Gauss-Newton

Iterative Phase				
Iter	L	U	R	Sum of Squares
0	1.0000	0.8000	4.0000	40.1569
1	0.7671	-0.1287	4.1555	0.6107
2	0.7671	-0.1287	3.0332	0.4439

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method		Gauss-Newton	
Iterations		2	
R		0	
PPC		0	
RPC(R)		0.270088	
Object		0.273239	
Objective		0.443851	
Observations Read		84	
Observations Used		43	
Observations Missing		41	

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	3	23.9473	7.9824	11.16	0.0001
Residual	40	0.4439	0.0111		
Uncorrected Total	43	24.3912			
Corrected Total	42	0.6914			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
L	0.7671	0.0178	0.7311	0.8031
U	-0.1287	0.0372	-0.2040	-0.0534
R	3.0332	0.4385	2.1468	3.9195

Approximate Correlation Matrix			
	L	U	R
L	1.0000000	0.0000000	0.3155186
U	0.0000000	1.0000000	0.6818416
R	0.3155186	0.6818416	1.0000000

'Broken line sistema EP(PMMA-65)-F para densidad acumulada' 48
11:34 Sunday, March 20, 2010

The NLIN Procedure
Dependent Variable y
Method: Gauss-Newton

Iterative Phase				
Iter	L	U	R	Sum of Squares
0	1.0000	0.6000	10.0000	288.6
1	0.7597	-0.0277	10.0531	0.1810
2	0.7597	-0.0277	8.8499	0.1580
3	0.7564	-0.0344	7.3103	0.1551
4	0.7564	-0.0344	7.6107	0.1534

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	4
R	0
PPC	0
RPC(R)	0.041091
Object	0.011016
Objective	0.153369
Observations Read	84
Observations Used	43
Observations Missing	41

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	3	21.9362	7.3121	32.56	<.0001
Residual	40	0.1534	0.00383		
Uncorrected Total	43	22.0896			
Corrected Total	42	0.4030			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
L	0.7564	0.0119	0.7323	0.7805
U	-0.0344	0.00692	-0.0484	-0.0204
R	7.6107	0.9223	5.7468	9.4747

Approximate Correlation Matrix			
	L	U	R
L	1.0000000	0.0000000	0.3756208
U	0.0000000	1.0000000	0.7879201
R	0.3756208	0.7879201	1.0000000

Acrónimos:

L: Valor de la variable dependiente para valores de la variable independiente mayores que el punto de ruptura R

R: Valor de la variable independiente para el punto de ruptura

U: Pendiente de la recta para valores de la variable independiente menores que R